

**ANNALEN**  
**DER**  
**PHYSIK UND CHEMIE.**

---

**BAND CXIII.**

PHYSIC FOR CHEMIE



**ANNALEN**  
DER  
**P H Y S I K**  
UND  
**C H E M I E.**



---

**VIERTE REIHE.**

---

**HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN**

**VON**

**J. C. POGGENDORFF.**

---

**DREI UND ZWANZIGSTER BAND.**

---

**NEBST ACHT FIGURENTAFELN.**

---

**LEIPZIG, 1861.**

**VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH,**



ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

VIERTHE HEFT

HERAUSGEGEBEN VON HERMANN

VON

J. C. BOGENDORF.

DREI UND ZWANZIGSTER BAND

NEUER ACHT SIGGARTENER

LEIPZIG, 1891

VERLAG VON LEIPZIG, DRUCKER: R. G. B.

**ANNALEN**  
DER  
**P H Y S I K**  
UND  
**C H E M I E.**

---

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

**J. C. POGGENDORFF.**

HUNDERT UND DREIZEHNTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT UND NEUN UND ACHTZIGSTER.

---

NEBST ACHT FIGURENTAFELN.

---

**LEIPZIG, 1861.**

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DR. J. C. POISSON

PARIS, CHEZ M. BACHELIER

UNDERTUNG DRITZELN UND  
DER HERRN VON DRITZELN UND DRITZELN

UNDERTUNG DRITZELN UND

LEBENS- UND

UNDERTUNG DRITZELN UND

# I n h a l t

des Bandes CXIII der Annalen der Physik und Chemie.

---

## Erstes Stück.

	Seite
I. Ueber die Absorption und Strahlung der Wärme durch Gase und Dämpfe; und über den physischen Zusammenhang von Strahlung, Absorption und Leitung; von J. Tyndall . . . . .	1
II. Ueber Fluorescenz der Wärme; vom Fürsten Salm-Horstmar	54
III. Ueber die Reibung der Flüssigkeiten; von O. E. Meyer . .	55
IV. Ueber musikalische Temperatur; von H. Helmholtz . . .	87
V. Ueber Widerstandsmaasse und die Abhängigkeit des Leitungswiderstandes der Metalle von der Wärme; von Werner Siemens	91
VI. Ueber die unterniobsauren Salze; von H. Rose . . . . .	105
VII. Ueber die Atomgewichte des Chroms, Arsens und Antimons; von F. Kefßler . . . . .	134
VIII. Untersuchung einer Methode, das specifische Gewicht von Flüssigkeiten mit der Uhr zu bestimmen; von F. Mohr . . .	156
IX. Die Bestimmung des absoluten und specifischen Gewichts in Flüssigkeiten suspendirter Niederschläge; von H. Fleck . . . . .	160

X. Ueber die Einwirkung des Broms auf die Buttersäure; von R. Schneider . . . . .	169
XI. Ueber das Vorkommen von krystallisirtem Quarz im Meteorstein von Xiquipilco in Mexico; von G. Rose . . . . .	184
XII. Verbesserte Construction des Nicol'schen Prismas; von B. Ha-sert . . . . .	188
XIII. Chrysophan, krystallisirt aus der alkoholischen Lösung; von H. Grothe . . . . .	190
XIV. Aufforderung . . . . .	191
XV. Neue sympathetische Schrift . . . . .	192

(Geschlossen am 4. Juni 1861.)

## Zweites Stück.

I. Ueber die Reibung der Flüssigkeiten; von O. E. Meyer (Fortsetzung) . . . . .	193
II. Ueber die vortheilhafteste Form der Magnete; von Lamont. . . . .	239
III. Ueber die Einwirkung des Magnets auf die elektrische Entladung; von Plücker . . . . .	249
IV. Das Doppelmeteor von Elmira und Long-Island . . . . .	280
V. Ueber die Krystallform des Bucklandits vom Laacher See; von G. vom Rath . . . . .	281
VI. Ueber die unterniobsauren Salze; von H. Rose (Schluß) . . . . .	292
VII. Ueber ein einfaches, schärfer messendes Atmometer; von A. Mühry . . . . .	305
VIII. Verfahren für photographische Abdrücke; von F. A. Oppenheim . . . . .	308
IX. Ueber das Tönen der die Elektrizität leitenden Kupferdrähte in einem kleinen elektromagnetischen Rotationsapparat; von G. Mofs . . . . .	316

# VII

	Seite
X. Ueber die Messung der Gehörweite und die Ungleichheit derselben für das rechte und linke Ohr; von E. Knorr . . . . .	320
XI. Ueber die Dauer des Funkens, welcher die Entladung eines Leiters begleitet; von P. L. Rijke . . . . .	327
XII. Ueber die von Hrn. Zöllner beschriebene Pseudoskopie; von E. Bacaloglo . . . . .	333
XIII. Barometerformel für kleine Höhen . . . . .	336

(Geschlossen am 9. Juli 1861.)

## Drittes Stück.

I. Chemische Analyse durch Spectralbeobachtungen; von G. Kirchhoff und R. Bunsen . . . . .	337
II. Ueber das Dichtigkeitsmaximum des Meerwassers; von C. von Neumann . . . . .	382
III. Ueber die Reibung der Flüssigkeiten; von O. E. Meyer (Schluß) . . . . .	383
IV. Mineralogische Mittheilungen; von G. vom Rath . . . . .	425
V. Ueber die elektrische Flaschenentladung; von W. Feddersen . . . . .	437
VI. Ueber den Feldspath im geschmolzenen Zustand; von S. D. Hayes . . . . .	468
VII. Chemisch-analytische Beiträge; von H. Rose . . . . .	472
VIII. Ueber die durch Verletzung eines Krystalls entstehenden Krystallflächen; von Frankenheim . . . . .	488
IX. Ueber die von Pasteur beobachtete Anomalie am ameisensauren Strontian, von E. Jacobsen . . . . .	493
X. Die Bildung der hemiëdrischen Flächen am chloresauren Natron; von Demselben . . . . .	498
XI. Ueber eine neue Methode, die sphärische Aberration mit Hilfe der Interferenz zu untersuchen; von H. Schröder . . . . .	502

# VIII

	Seite
XII. Einfaches Gesetz für die Vertheilung der Elektricität auf einem Ellipsoid; von C. Neumann . . . . .	506
XIII. Notiz über den Meteoritenfall zu Killeter in Irland. Briefliche Mittheilung von O. Buchner . . . . .	508
XIV. Zwei neuere Meteoriteinfälle. Briefliche Mittheilung von Demselben . . . . .	510
XV. Ueber eine durch Photographie hervorgetretene direct nicht wahrgenommene Lichterscheinung und über photographische Darstellung des geschichteten elektrischen Lichtes; von H. W. Dove	511

(Geschlossen am 8. August 1861.)

## Viertes Stück.

I. Ueber die Fortführung materieller Theilchen durch strömende Elektricität; von G. Quincke . . . . .	513
II. Ueber die Zusammensetzung des Stauroliths; von C. Rammelsberg . . . . .	599
III. Zur Scheidung des Strontians vom Kalk; von F. Schaffgotach	615
IV. Chemisch-analytische Beiträge; von H. Rose . . . . .	624
V. Ueber das Normal-Aräometer; von E. H. v. Baumhauer . . .	639
VI. Ueber die thermischen Verhältnisse der Krystalle; von F. Pfaff	647
VII. Ueber Hrn. Dr. Fleck's Methode zur Bestimmung des absoluten und specifischen Gewichtes in Flüssigkeiten suspendirter Niederschläge; von Mohr . . . . .	655

(Geschlossen am 10. August 1861.)



## Nachweis zu den Kupfertafeln.

---

Taf. I. — Tyndall, S. 9, 18 u. 21

Taf. II. — Rijke, Fig. 1, S. 328; Fig. 2, S. 330; Fig. 3, S. 331. — Mohr, Fig. 4, S. 157. — Fleck, Fig. 5, S. 165. — Lamont, Fig. 6 und 7, S. 242; Fig. 8, S. 243; Fig. 9 u. 10, S. 244; Fig. 11 u. 12, S. 245. — Mofs, Fig. 13, S. 316; Fig. 14, S. 317. — Mühry, Fig. 15, S. 306.

Taf. III. — Meyer, Fig. 1 u. 2, S. 194; Fig. 3, S. 205; Fig. 4, 5 u. 6, S. 413. — Bunsen und Kirchhoff, Fig. 7, S. 374; Fig. 8, S. 375.

Taf. IV. — Meyer, Fig. 1, S. 403 u. 404; Fig. 2, S. 405.

Taf. V. — Bunsen u. Kirchhoff, Fig. 1, S. 349 u. 367; Fig. 2, S. 350; Fig. 3, S. 369; Fig. 4, S. 341 und 378.

Taf. VI. — G. v. Rath, Fig. 1 u. 2, S. 285; Fig. 3 u. 3<sup>a</sup>, S. 289; Fig. 4, 4<sup>a</sup>, u. 5, 5<sup>a</sup>, S. 289; Fig. 6<sup>a</sup>, 6<sup>b</sup>, 6<sup>c</sup>, S. 426; Fig. 7, S. 427; Fig. 8, 8<sup>a</sup>, S. 431; Fig. 9, S. 433; Fig. 10, S. 435.

Taf. VII. — Feddersen, Fig. 1, S. 442 u. 443; Fig. 2, S. 449; Fig. 3 bis 13, S. 455; Fig. 14 bis 19, S. 456; Fig. 20, S. 458. — Jacobsen, Fig. 21 bis 24, S. 494; Fig. 25, S. 495. — Schröder, Fig. 26, S. 504; Fig. 27 bis 29, S. 505.

Taf. VIII. — Bunsen und Kirchhoff, Fig. 1, S. 373. — Quincke, Fig. 2, S. 516, 541 u. 579; Fig. 3, S. 516; Fig. 4, S. 528; Fig. 5, S. 545; Fig. 6, S. 551; Fig. 7, S. 564, Fig. 8, S. 570, 575 u. 582; Fig. 9, S. 571; Fig. 10, S. 571, 574 u. 582; Fig. 11, S. 596. — Pfaff, Fig. 12, S. 649.

---

## Berichtigungen.

### Zum Aufsatz von Tyndall.

S. 15 Z. 3 v. u. l. Abstand st. Anstand

S. 20 Z. 2 v. o. l. Glasflasche st. Gasflasche

S. 38 sind die Zahlen in Z. 14 u. 15 v. u. zu streichen

### Zum Aufsatz von F. Schaffgotsch.

S. 192 Z. 4 v u. l. Schwefelcyankalium st. Schwefelkalium

*I. Ueber die Absorption und Strahlung der Wärme durch Gase und Dämpfe, und über den physischen Zusammenhang von Strahlung, Absorption und Leitung; von John Tyndall.*

§. 1.

Die Untersuchungen über Gletscher, welche ich von Zeit zu Zeit die Ehre hatte der K. Gesellschaft vorzulegen, lenkten meine Aufmerksamkeit speciell auf die Beobachtungen und Speculationen von De Saussure, Fourier, Pouillet und Hopkins über den Durchgang der solaren und terrestrischen Wärme durch die Atmosphäre der Erde. Hierdurch entstand bei mir der Wunsch, die gegenseitige Wirkung von strahlender Wärme und Gasen aller Arten zum Gegenstand einer experimentellen Untersuchung zu machen.

Unsere Kenntniss in diesem Zweige der Physik ist un-  
gemein beschränkt. Meines Wissens läßt sich die Litera-  
tur über diesen Gegenstand in wenig Worten geben.

Aus Versuchen mit seinem bewunderswürdigen thermo-  
elektrischen Apparat schließt Melloni, daß für eine Strecke  
von 5 bis 6 Metern die Absorption der strahlenden Wärme  
durch die atmosphärische Luft vollkommen unmerklich sey.

Mit einem sehr empfindlichen Apparat derselben Art  
fand Dr. Franz in Berlin, daß die in einer drei Fuß  
langen Röhre enthaltene Luft 3 Proc. von der hindurch  
gesandten Wärme einer Argand'schen Lampe absorbire,  
d. h. daß, wenn man 100 die Anzahl der durch die aus-

gepumpte Röhre gehenden Strahlen nennt, die Anzahl der durch die luftvolle Röhre gehenden nur 97 sey.

Weiterhin werde ich Gelegenheit haben zu zeigen, daß das von Dr. Franz erhaltene Resultat von einem Fehler seiner Beobachtungsweise herrührt. Diefs sind, wie bekannt, die einzigen Beobachtungen dieser Art und sie lassen das vor uns liegende Feld der Untersuchung ganz unbebaut.

## §. 2.

Zu Anfang dieser Untersuchung fühlte ich die Nothwendigkeit, mit einem Galvanometer von größerer Empfindlichkeit als der gewöhnlichen zu arbeiten. Das von mir angewandte Galvanometer war von Sauerwald in Berlin gearbeitet, von dessen Geschicklichkeit als Mechaniker man nicht hoch genug sprechen kann.

Der Draht des zu diesem Instrumente gehörigen Gewindes bestand aus Kupfer, erhalten von einer galvanoplastischen Manufactur der preussischen Hauptstadt, war aber nicht frei von magnetischen Metallen. In Folge dieser Unreinheit wichen die Nadeln, wenn sie vollkommen astatisch waren, mehr als 30 Grade rechts und links von der neutralen Linie ab. Um diese Abweichung zu neutralisiren, wurde ein magnetischer Compensator angewandt, durch den die Nadel sanft auf den Nullpunkt zurückgeführt wurde.

Allein durch diese Einrichtung verlor das Instrument sehr an Empfindlichkeit und genaue quantitative Bestimmungen waren mit demselben nicht erhaltbar. Ich suchte daher das Berliner Gewinde durch ein weniger magnetisches zu ersetzen. Hr. Becker versah mich zunächst mit einem, welches die seitliche Ablenkung von  $30^\circ$  auf  $3^\circ$  zurückführte.

Allein selbst dieser kleine Rückstand war eine Quelle großer Unbequemlichkeit für mich, und meine Untersuchungen ließen mich fast daran verzweifeln, reinen Kupferdraht zu erhalten. Ich wußte, daß es Prof. Magnus gelungen war, solchen für sein Galvanometer zu erhalten, allein nur mit außerordentlicher Anstrengung. Ehe ich solche Ar-

beit unternahm, fiel mir bei, daß zu meinem Zwecke ein Magnet ein unmittelbares und vollkommenes Prüfmittel für die Reinheit des Drahtes abgebe. Reines Kupfer ist diamagnetisch; eine Abstossung oder Anziehung durch den Magnet würde also auf einmal zeigen, ob es für den beabsichtigten Zweck geeignet sey oder nicht.

Stücke des Drahts, den mir Hr. Sauerwald zuerst geliefert hatte, wurden stark angezogen vom Magnet. Auch der mir von Hrn. Becker gelieferte Draht, bekleidet mit seiner grünen Seide, wurde angezogen, doch in viel schwächerem Grade.

Ich entfernte nun die Bekleidung mit grüner Seide von letzterem und prüfte den nackten Draht. Nun wurde er *abgestossen*. Der ganze Uebelstand lag also in der grünen Seide; irgend eine Eisenverbindung war zum Färben derselben angewandt, und von dieser rührte offenbar die Abweichung meiner Nadel vom Nullpunkt her.

Ich liefs die grüne Seide vom Draht entfernen, und ihn von sauberen Händen mit weisser überspinnen, und hatte nun ein vollkommenes Galvanometer. Die Nadel kehrt, nach Aufhebung des Stroms, genau auf Null zurück, und ist von aller magnetischen Einwirkung abseiten des Gewindes vollkommen befreit.

In der That, während wir Agatplatten und andere gelehrte Methoden ersonnen haben, um den grossen Uebelstand eines magnetischen Gewindes zu beseitigen, liegen die Mittel dazu auf der Hand. Nichts ist leichter zu finden als diamagnetischer Kupferdraht, selbst von der grössten Feinheit. Von elf Proben, von denen mir vier von Hrn. Becker geliefert, und sieben aufs Gerathewohl aus unserem Laboratorium genommen wurden, erwiesen sich neun diamagnetisch und nur zwei magnetisch.

Der einzige Mangel jener feinen Instrumente, mit denen Du Bois-Reymond seine bewunderswürdigen Untersuchungen anstellt, ist vielleicht der oben angegebene. Die Nadel kommt nie auf Null, sondern wird durch den Compensator dahin getrieben. Dieser Fehler kann vollständig

entfernt werden. Ersetzt man die grüne Seide durch säubere weiße, so ist man, wie groß auch das Gewinde sey, des Compensators überhoben, und hat die große Empfindlichkeit gesichert. Das Instrument wird zu quantitativen Messungen geeignet. Effecte, welche sonst außer dem Bereiche der Versuche lagen, werden nun sichtbar gemacht; während die bisher festgestellten Resultate sich mit einem Bruchtheil der jetzt gebräuchlichen Drahtlänge erhalten lassen.

### §. 3.

Unsere gegenwärtige Kenntniß von dem Verhalten flüssiger und starrer Körper würde zu dem Schlusse führen, daß wenn Gase und Dämpfe ein wahrnehmbares Absorptionsvermögen auf strahlende Wärme ausüben, diese Absorption sich am meisten bei Wärme aus dunkler Quelle äußern werde. Allein die Anwendung solcher Wärme stößt auf eine experimentelle Schwierigkeit. Wie sollen wir nämlich die Enden des Behälters verschließen, durch welchen die Wärmestrahlen hindurch zu senden sind? Wie Melloni gefunden, absorbiert eine Glasplatte von einem Zehntelzoll Dicke alle Strahlen, die von einer die Temperatur des siedenden Wassers besitzenden Quelle ausgehen, und volle 94 Proc. von den Strahlen aus einer Quelle von  $400^{\circ}$  C. Folglich würde eine Röhre, die mit Glasplatten versehen wäre, für den nun in Betracht stehenden Zweck kaum mehr geeignet seyn als eine durch Metallplatten verschlossene Röhre.

Steinsalz bietet sich sogleich als die geeignete Substanz dar; allein es ist ungemein schwierig dasselbe in Platten von gehöriger Größe und Durchsichtigkeit zu erlangen. Wäre ich in dieser Beziehung weniger gut ausgerüstet gewesen, würden die dadurch entstehenden Hindernisse in der That unüberwindlich gewesen seyn.

Die ersten Versuche wurden gemacht mit einer 4 Fuß langen und 2,4 Zoll weiten Röhre von planirtem Zinn, deren Enden messingene Ansätze zur Aufnahme der Steinsalzplatten hatten. Jede Platte wurde durch einen Bajon-

netschlüssel fest an das Randstück gedrückt, getrennt von demselben durch eine passende Zwischenlage. Zu diesem Behufe wurden verschiedene Arten von ledernen Ringen angewandt und verworfen; zuletzt nahm ich dazu vulkanisirtes Kautschuck, sehr schwach eingefettet mit einer Mischung von Wachs und Wallrath.

Mit der Röhre war ein T-förmiges Stück verknüpft, das auf der einen Seite mit einer guten Luftpumpe communicirte und auf der anderen Seite mit der freien Luft oder mit einem Gefäße, welches das zu den Versuchen dienende Gas enthielt.

Nachdem die Röhre horizontal befestigt worden, wurde ein Leslie'scher Würfel, der heißes Wasser enthielt, dicht vor einem ihrer Enden aufgestellt, während eine vortreffliche thermo-elektrische Säule, verbunden mit ihrem Galvanometer, dem andern dargeboten ward. Nach Auspumpung der Röhre wurde ein polirter Metallschirm, der zwischen dem heißen Würfel und der benachbarten Steinsalzplatte stand, fortgenommen. Dann gingen die Wärmestrahlen durch die Röhre, fielen auf die Thermosäule und bewirkten eine stehende Ablenkung von  $30^{\circ}$ . Die Temperatur des Wassers war beim ersten Versuch eigends so abgeglichen, daß diese Ablenkung hervorgebracht ward.

Nun wurde trockne Luft in die Röhre eingelassen und die Galvanometernadel mit möglichster Sorgfalt beobachtet. Selbst mit Hülfe einer Lupe konnte ich nicht die geringste Aenderung ihrer Lage entdecken. Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, derselben Probe unterworfen, gaben dasselbe negative Resultat.

Die Temperatur des Wassers wurde nun erst erniedrigt, so daß folgwiese eine Ablenkung von  $20^{\circ}$  und  $10^{\circ}$  entstand, und darauf erhöht, bis die Ablenkung auf  $40^{\circ}$ ,  $50^{\circ}$ ,  $60^{\circ}$  und  $70^{\circ}$  stieg; allein in keinem Falle rief die Einführung von Luft oder einem der obigen Gase in die ausgepumpte Röhre irgend eine merkliche Veränderung in der Lage der Nadel hervor.

Bei Anstellung der obigen Versuche trat ein Uebelstand

hervor, nämlich die wohlbekannte Eigenschaft des Galvanometer, daß seine Grade ungleiche Beträge von Wärmewirkungen repräsentiren. Bei meinem Instrumente z. B. beträgt die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um die Nadel von  $60^\circ$  auf  $61^\circ$  zu treiben, ungefähr das Zwanzigfache von derjenigen, welche sie von  $11^\circ$  auf  $12^\circ$  bringt. Bei den kleinen vorhin gegebenen Ablenkungen befand sich die Nadel freilich in einer empfindlichen Lage, allein die durch die Röhre gehende totale Wärmemenge war so unbedeutend, daß ein kleiner Bruchtheil derselben, selbst absorhirt, der Wahrnehmung entgehen konnte. Bei den großen Ablenkungen dagegen war zwar die gesammte Wärmemenge groß und die absorhirte Menge könnte ihr proportional gewesen seyn; allein die Nadel befand sich in einer solchen Lage, daß eine sehr bedeutende Abnahme der Wärme erforderlich war, um eine merkliche Aenderung hervorzubringen. Daraus entsprang der Gedanke, wo möglich mit großen Wärmemengen zu operiren und dabei die Nadel, welche deren Absorption angeben sollte, fortwährend Lagen ihrer größten Empfindlichkeit einnehmen zu lassen.

Der erste Versuch, diese Aufgabe zu lösen, war folgender. Mein Galvanometer war ein differentiales. Das Gewinde bestand aus zwei neben einander gewickelten Drähten, so daß durch jeden derselben, unabhängig von dem andern, ein Strom gesandt werden konnte. Die Thermosäule wurde an einem Ende der zinnernen Röhre aufgestellt, und mit ihr wurden die Enden des einen Galvanometerdrahts verbunden. Nachdem eine bis zur schwachen Rothgluth erhitze Kupferkugel vor dem anderen Ende der Röhre aufgestellt worden, wich die Galvanometernadel bis zu ihrer Hemmung bei  $90^\circ$  ab. Nun wurden die Enden des zweiten Drahts mit einer zweiten Säule so verbunden, daß, wenn man die letztere der Kupferkugel näherte, der erregte Strom in einer Richtung entgegengesetzt der ersteren durch das Galvanometer ging. Allmählich, so wie die zweite Säule näher an die Wärmequelle gebracht



wurde, wich die Nadel von der Hemmung zurück, und, als die beiden Ströme fast gleich geworden, stand die Nadel dicht bei Null. Hier hatten wir also eine kräftige Wärnefluth durch die Röhre, und wenn eine vier Fuß lange Gassäule irgend eine merkliche Absorption ausübte, so befand sich die Nadel in der vortheilhaftesten Lage sie anzugeben. Beim ersten, in dieser Weise angestellten Versuch geschah die Neutralisation des einen Stroms durch den andern als die Röhre mit Luft gefüllt war, und es fragte sich nun: Wird die Entfernung der Luft die Gleichheit stören? — Sie that es, doch nicht ganz in der erwarteten Weise.

Bei beginnender Auspumpung der Röhre bewegte sich die Nadel plötzlich in einer Richtung, welche anzeigte, daß durch die theilweis entleerte Röhre eine geringere Wärmemenge ging als durch die luftvolle. Bald aber stand die Nadel still, wandte sich, sank rasch auf Null hinab und ging auf die andere Seite, wo ihre Ablenkung bleibend ward. Die zu diesem Versuch angewandte Luft kam direct aus dem Laboratorium und der erste Ausschlag der Nadel rührte von den Wasserdämpfen her, die durch die plötzliche Auspumpung der Röhre niedergeschlagen waren. Wenn die Luft vor ihrem Eintritt in die Röhre über Chlorcalcium oder über Bimstein, befeuchtet mit Schwefelsäure, geleitet wurde, war kein solcher Effect zu beobachten. Die Nadel bewegte sich stets in *einer* Richtung bis sie das Maximum ihrer Ablenkung erreicht hatte, zum Beweise, daß in allen Fällen strahlende Wärme durch die in der Röhre befindliche Luft absorbirt worden war.

Diese Versuche wurden im Frühling 1859 begonnen und ohne Unterbrechung sieben Wochen lang fortgesetzt. Während dieser ganzen Zeit war der Verlauf der Untersuchung ein unaufhörlicher Kampf mit experimentellen Schwierigkeiten. Qualitative Resultate wurden leicht erhalten, aber ich strebte nach genauen Messungen, und solche konnten mit einer veränderlichen Wärmequelle wie die Kupferkugel nicht erlangt werden. Ich griff daher zu kupfernen

Würfeln, die ein stark erhitztes, leicht flüssiges Metall oder Oel enthielten, ward aber von deren Wirkung nicht befriedigt. Endlich construirte ich eine Lampe, welche eine Gasflamme längs einer Kupferplatte lieferte, und um diese Flamme constant zu halten, brachte ich in die Gasleitung einen speciell zu diesen Zweck construirten Regulator. Um die Platte vor der Wirkung von Luftströmen oder plötzlichen Veränderungen der äusseren Temperatur zu schützen, wurde sie und die Lampe umgeben mit Metallschirmen, die dick mit Gyps bekleidet waren. Ich richtete es auch so ein, daß die ausstrahlende Platte eine der Wände einer Kammer bildete, welche mit der Luftpumpe verbunden und evacuirt werden konnte, so daß die von der Kupferplatte ausgesandte Wärme, vor ihrem Eintritt in die Experimentir-Röhre, einen luftleeren Raum durchstreichen, und somit die Qualität behalten mußte, welche sie im Moment der Emission besaß. Mit diesem Apparat bestimmte ich im Sommer 1859 annähernd die Absorption von 9 Gasen und 20 Dämpfen; allein vermehrte Erfahrung und verbesserte Methoden haben den Werth dieser zuerst gemachten Versuche so verringert, daß ich die Frucht dieser sieben Wochen ohne Weiteres übergehen will.

Am 9. Sept. 1860 nahm ich die Untersuchung wieder auf. Drei Wochen lang arbeitete ich mit der Kupferplatte als Wärmequelle, allein zuletzt verwarf ich sie wegen ihrer unzulänglichen Constanz. Ich griff wieder zu dem Würfel mit heißem Oel und setzte mit diesem die Arbeit bis zum 29. Oct. fort. Während dieser letzten sieben Wochen experimentirte ich täglich 8 bis 10 Stunden; allein diese Versuche sollten unglücklicherweise das Schicksal der früheren theilen. In der That war diese Zeit nur eine Lehrzeit, ein fortgesetzter Kampf mit den Schwierigkeiten des Apparats und den Mängeln der Oertlichkeit, in welcher die Untersuchung angestellt wurde.

Mein Grund zur Anwendung der oben erwähnten höheren Wärmequellen war der, daß einige der von mir untersuchten Gase ein so kleines Absorptionsvermögen haben,

dafs es einer sehr hohen Temperatur bedurfte, um es deutlich sichtbar zu machen. Für andere Gase und für alle Dämpfe, die ich kennen lernte, würde eine Quelle von niederer Temperatur ausgereicht, aber schwerlich Vorzüge gehabt haben. Endlich wurde ich veranlafst zum siedenden Wasser zu greifen, welches zwar viel schwächere Wirkungen giebt, sich aber doch in so constanter Temperatur erhalten läfst, dafs Ablenkungen, die bei den andern Quellen durch die Beobachtungsfehler versteckt würden, mit ihm zu wahren quantitativen Absorptionsmaafsen werden.

#### §. 4.

Der zu den Absorptions-Versuchen angewandte Apparat ist auf Taf. I abgebildet.  $SS'$  ist die Experimentir-Röhre, aus Messing bestehend, innen polirt, und, wie die Figur zeigt, verbunden mit der Luftpumpe  $AA$ . Bei  $S$  und  $S'$  ist die Röhre durch Steinsalzplatten luftdicht verschlossen. Die Länge von  $S$  nach  $S'$  beträgt 4 Fufs.  $C$  ist ein Würfel, enthaltend siedendes Wasser, in welches das Thermometer  $t$  eingetaucht ist. Der Würfel ist aus Kupfer gegossen und auf der einen seiner Seiten versehen mit einem Ring, woran ein Messingrohr, von gleichem Durchmesser wie  $SS'$  und mit diesem luftdicht verbindbar, sorgfältig angelöthet ist. Die Seite des Würfels innerhalb des Ringes ist die ausstrahlende Fläche; sie ist mit Lampenrufs überzogen. So befindet sich denn zwischen dem Würfel  $C$  und der ersten Steinsalzplatte eine Vorderkammer  $F$ , die durch das biegsame Rohr  $DD$  mit der Luftpumpe verbunden ist und unabhängig von  $SS'$  ausgepumpt werden kann. Um zu verhindern, dafs Wärme durch Leitung die Steinsalzplatte  $S$  erreiche, ist die Röhre  $F$  durch ein Gefäfs  $V$  geführt, und an demselben beim Ein- und Austritt festgelöthet. Diefs Gefäfs wird unausgesetzt mit kaltem Wasser versehen, welches durch das bis zu seinem Boden hinabgehende Rohr  $ii$  eintritt, während das erwärmte Wasser durch das Rohr  $ee$  abfließt; die beständige Circulation der Flüssigkeit nimmt vollständig die Wärme fort, welche sonst

die Platte *S* erreichen würde. Der Würfel *C* wird durch die Gaslampe *L* erhitzt. *P* ist die thermo-elektrische Säule mit ihrem Stative, vor dem Ende *S'* der Experimentir-Röhre stehend, und versehen mit zwei konischen Reflectoren, wie die Figur zeigt. *C'* ist der compensirende Würfel, der dazu dient, durch seine Strahlung die Wirkung der durch *SS* gehenden Strahlen zu neutralisiren. Diefs ist eine sehr feine Operation und um sie zu bewerkstelligen ist der Doppelschirm *H* versehen mit einer Schraubenvorrichtung, mittelst deren er um äußerst kleine Strecken vor- und rückwärts geschoben werden kann. *NN* ist das Galvanometer mit seinen vollkommen astatischen Nadeln und seinem vollkommen unmagnetischem Gewinde; es ist mit der Säule *P* durch die Drähte *ww* verbunden. *YY* ist ein System von sechs Chlorecalcium-Röhren, jede 2,5 Fufs lang. *Z* ist eine U-förmige Röhre, enthaltend Bimsteinstücke, befeuchtet mit starker Aetzkallilauge, und *X* ist eine zweite ähnliche Röhre enthaltend Bimsteinstücke, benäfst mit concentrirter Schwefelsäure. Wenn man nur *Trocknung* beabsichtigte, ward die Kaliröhre fortgelassen; waren dagegen, wie bei der atmosphärischen Luft, zugleich Feuchtigkeit und Kohlensäure, zu entfernen, so wurde die Kaliröhre eingeschaltet. *GG* ist ein Gasometer, aus welchem das zu untersuchende Gas durch die Trocken-Röhren und von da durch die Röhre *pp* in die Experimentir-Röhre *SS* gesandt wurde. Der Ansatz bei *M* und die Vorrichtung bei *OO* kommen für jetzt nicht in Betracht. Ich werde ihrer nach und nach gelegentlich erwähnen.

Die Verfahrungsweise war folgende. Nachdem die Röhre *SS* und die Kammer *F* möglichst vollkommen ausgepumpt worden, wurde die Gemeinschaft zwischen beiden durch Schließung der Hähne *m, m'* unterbrochen. Die Strahlen aus der inneren und geschwärzten Fläche des Würfels *C* gingen zuerst durch das Vacuum *F*, dann durch die Stein-salzplatte bei *S*, durch die Experimentir-Röhre, und durch die zweite Platte bei *S'*, von welcher aus sie, verdichtet durch den vorderen konischen Reflector, auf die benach-

barte Fläche der Säule *P* fielen. Währenddies fielen die Strahlen des heißen Würfels *C'* auf die andere Fläche der Säule und die Lage der Galvanometernadel zeigte zugleich, welche der Wärmequellen überwog. Eine Bewegung des Schirms *H* rück- oder vorwärts mit der Hand reichte hin eine angenäherte Gleichheit herzustellen; allein, um die beiden Strahlungen vollkommen gleich zu machen und somit die Nadel genau auf Null zu bringen, war die vorhin erwähnte feine Bewegung des Schirms durchaus nothwendig. War nun die Röhre evacuirt und die Nadel auf 0° gebracht, so wurde das zu untersuchende Gas in die Röhre eingelassen, wobei es zunächst durch den Trocken-Apparat ging. Man läßt eine erforderliche Gasmenge hinein. Die Versuche mit Gasen und Dämpfen haben einen Vorzug vor denen mit flüssigen und starren Körpern, dadurch, daß man die Dichtigkeit nach Belieben abändern kann. Hat man die erforderliche Gasmenge hineingelassen, so beobachtet man das Galvanometer und kann nun aus der Ablenkung die Absorption genau bestimmen. Bis zum 36. Grade sind die Grade meines Galvanometers alle von gleichem Werthe, d. h. dieselbe Wärmemenge, welche die Nadel von 1° bis 2° bewegt, bringt sie auch von 35° auf 36°. Jenseits dieser Gränze entsprechen die Grade größeren Wärmemengen. Das Instrument war nach der von Melloni empfohlenen Methode<sup>1)</sup> genau kalibriert, so daß der genaue Werth seiner höheren Ablenkungen sogleich mittelst einer Tafel erhalten wurde. Bis zum 36. Grad kann daher die einfache Ablenkung als Ausdruck der Absorption betrachtet werden; allein darüber hinaus, wird die einer Ablenkung entsprechende Absorption mittelst der Kalibrationstafel erhalten.

### §. 5.

Die Luft des Laboratoriums, befreit von ihrer Feuchtigkeit und Kohlensäure, in die Röhre hineingelassen bis sie gefüllt war, bewirkte eine Ablenkung von etwa

1) *La thermochrose etc. Naples 1850, p. 59.*

Sauerstoff, bereitet aus chloresauerm Kali und Manganhyperoxyd, gab eine Ablenkung von etwa

1°

Stickstoff, erhalten durch Zersetzung von salpetersauerm Kali, gab eine Ablenkung von etwa

1°

Wasserstoff, aus Zink und Schwefelsäure, gab eine von etwa

1°

Sauerstoff, erhalten durch Elektrolyse des Wassers, und durch eine Reihe von acht, mit starker Iodkaliumlösung gefüllten Kugeln geleitet, bewirkte eine Ablenkung von etwa

1°.

Beim letzten Versuch war der elektrolytische Sauerstoff von seinem Ozon befreit. Als das Iodkalium fortgelassen und der Sauerstoff mit seinem Ozon in die Röhre einge-  
lassen wurde, war die Ablenkung

4°.

Die kleine Menge von Ozon, die den Sauerstoff in diesem Fall begleitet, stört also die Absorption des reinen Sauerstoffs<sup>1)</sup>.

Ich habe diese Versuche vielmals mit verschiedenen Wärmequellen wiederholt. Bei Quellen von hoher Temperatur war der Unterschied zwischen Ozon und gewöhnlichem Sauerstoff sehr auffallend. Durch eine sorgfältige Zersetzung liefse sich wohl eine viel größere Menge Ozon und demgemäß ein größerer Effect auf die strahlende Wärme erhalten.

Bei Darstellung des elektrolytischen Sauerstoffs bediente ich mich zweier verschiedener Gefäße. Zur Verminderung des Widerstandes des gesäuerten Wassers stellte ich in das eine Gefäß ein Paar sehr großer Platinplatten, zwischen welchen ich den Strom einer Grove'schen Batterie von

1) Man wird weiterhin sehen, daß dieses Resultat mit der Voraussetzung harmonirt, daß auf die beschriebene Weise erhaltene Ozon sey ein zusammengesetzter Körper.

10 Zellen übergehen liess. Die an einer so grossen Oberfläche sich entwickelnden Sauerstoffblasen waren ungemein klein, und als das so erzeugte Gas durch Iodkaliumlösung geleitet ward, färbte es kaum die Flüssigkeit; der charakteristische Geruch des Ozons fehlte auch fast ganz. In dem zweiten Gefässe wurden kleinere Platten gebraucht. Die Sauerstoffblasen waren viel grösser und kamen nicht in so innigen Contact mit dem Platin oder dem Wasser. Der so erhaltene Sauerstoff zeigte die charakteristischen Reactionen des Sauerstoffs, und mit ihm wurden die obigen Resultate erhalten.

Die gesammte Wärmemenge, welche bei diesen Versuchen durch die Röhre gesandt wurde, bewirkte eine Ablenkung von

71°,5.

Nimmt man die Wärmemenge, welche nöthig ist die Nadel von 0° auf 1° zu bringen, als Einheit, so beträgt die Anzahl der durch obige Ablenkung ausgedrückten Einheiten

308.

Folglich beläuft sich die Absorption auf ungefähr 0,33 Procent. Ich vermag für jetzt nicht mit Sicherheit Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und atmosphärische Luft hinsichtlich ihres Absorptionsvermögens zu ordnen, obwohl ich zu diesem Behufe an hundert Versuche angestellt habe. Die eigene Wirkung derselben ist so klein, dass die geringste fremde Beimischung dem einen ein Uebergewicht über den anderen verleiht. Zur Darstellung der Gase habe ich verschiedene Methoden angewandt, welche in chemischen Lehrbüchern empfohlen werden, allein bisjetzt blofs um die zufälligen Fehler dieser Methoden zu entdecken. Gereifere Erfahrung und die Hülfe meiner Freunde werden, hoffe ich, mich in den Stand setzen, dieses Problem nach und nach zu lösen. Eine Prüfung der gesammten Versuche lässt mich den Wasserstoff als dasjenige Gas betrachten, welches das schwächste Absorptionsvermögen ausübt.

Wir haben in diesen Fällen Minimal-Absorptionen von



Gasen. Es wird interessant seyn, die obigen Resultate zusammen zu stellen mit einigen der beim ölbildenden Gase erhaltenen, dem stärkst absorbirenden Gase, welches ich bisher untersucht habe. Ich wähle zu dem Ende einen am 21. November gemachten Versuch.

Die Nadel stand stetig auf  $0^{\circ}$ , in Folge der Gleichheit der Wirkungen auf die entgegengesetzten Seiten der Säule. Die Zulassung von ölbildendem Gase gab die bleibende Ablenkung

$70^{\circ},3$ .

Nachdem das Gas vollständig entfernt und das Gleichgewicht wiederhergestellt worden, wurde eine polirte Metallplatte eingeschaltet zwischen eine Seite der Säule und die benachbarte Wärmequelle. Die gesammte Wärmemenge welche durch die evacuirte Röhre ging, erzeugte nun eine Ablenkung von

$75^{\circ}$ .

Die Ablenkung  $70^{\circ},3$  entspricht 290 Einheiten und die Ablenkung  $75^{\circ}$  entspricht 360 Einheiten, folglich waren mehr als sieben Neuntel oder ungefähr 81 Proc. von der gesammten Wärme durch das ölbildende Gas fortgenommen worden.

Die außerordentliche Stärke, mit welcher die Nadel nach Einlassung von ölbildendem Gase in die Röhre abgelenkt wurde, war eine solche, wie erfolgen würde, wenn die Steinsalzplatten plötzlich mit einer opaken Schicht überzogen würden. Ich prüfte daher, ob eine solche Wirkung stattfände. Ich polirte eine dieser Platten sorgfältig und hielt sie dann eine beträchtliche Zeit gegen einen Strom des Gases; aber sie wurde dadurch nicht trübe. Ueberdies erschienen die Platten, welche täglich von der Röhre abgenommen wurden, bei dieser Abnahme gewöhnlich eben so klar wie dann, wann sie angelegt wurden.

Bei diesen Versuchen strömte das Gas von dem Behälter aus und war daselbst mit kaltem Wasser in Berührung gewesen. Um zu sehen, ob es die Steinsalzplatten beschlagen und dadurch den Effect hervorgebracht hätte,



füllte ich einen ähnlichen Behälter mit atmosphärischer Luft und liefs sie die Temperatur des Wassers annehmen; allein ihre Wirkung wurde dadurch nicht merklich vergrößert.

Um das Gas einer Ocular-Untersuchung zu unterwerfen, construirte ich eine Glasröhre und verknüpfte sie mit der Luftpumpe, allein als ölbildendes Gas in dieselbe eingelassen wurde, war nicht die geringste Trübung wahrzunehmen. Um den letzten Gedanken an eine mögliche Einwirkung des Gases auf die Steinsalzplatten zu entfernen, wurde die anfangs erwähnte Zinnröhre in ihrer Mitte durchbohrt, und ein Hahn in dieselbe eingesetzt: die Wärmequelle wurde vor dem einen Ende der Röhre aufgestellt und die thermo-elektrische Säule in einigem Abstand vor dem andern. Die Steinsalzplatten waren ganz beseitigt, indem die Röhre an beiden Enden offen und mit Luft gefüllt war. Als man nun das ölbildende Gas ein Paar Sekunden lang einströmen liefs, flog die Nadel gegen die Hemmung, und sie blieb eine beträchtliche Zeit zwischen  $80^{\circ}$  und  $90^{\circ}$  stehen. Ein langsamer Luftstrom in die Röhre geleitet, entfernte allmählich das Gas und nun kehrte die Nadel genau auf Null zurück.

Das Gas in dem Behälter befand sich unter einem Wasserdruck von 12 Zoll; als nun der Hahn an dem Würfel schnell auf und zuge dreht wurde, war die Gasmenge, welche während dieser kurzen Zeit in die Röhre trat, hinreichend, die Nadel gegen die Hemmung zu treiben und zwischen  $60^{\circ}$  und  $70^{\circ}$  stillstehend zu halten. Nachdem das Gas abermals entfernt worden, wurde der Hahn so schnell wie möglich einmal halb umgedreht. Die Nadel machte erst einen Ausschlag von  $60^{\circ}$  und blieb dann bei  $50^{\circ}$  stehen.

Die Gasmenge, welche diesen letzten Effect hervorbrachte, erwies sich, als sie in eine graduirte Röhre eingelassen wurde, nicht ein Sechstel-Kubikzoll übersteigend.

Nun nahm man die Röhre fort und liefs beide Wärmequellen aus einigem Abstand auf die Thermosäule wirken. Als die Nadel auf Null stand, liefs man zwischen einer der Wärmequellen und der Säule ölbildendes Gas aus einem

gewöhnlichen Argand'schen Brenner ausströmen. Das Gas war unsichtbar; nichts war in der Luft wahrzunehmen, aber dennoch zeigte die Nadel die Gegenwart desselben an, indem sie einen Ausschlag von  $41^{\circ}$  machte. Bei den zuletzt beschriebenen vier Versuchen war die Wärmequelle ein bis  $250^{\circ}$  C. erhitzter Würfel von Oel, und der Compensations-Würfel war mit siedendem Wasser angefüllt.

Diejenigen, welche, wie ich, die durchsichtigen Gase für fast vollkommen diatherman gehalten haben, werden wahrscheinlich das Erstaunen begreifen, mit welchem ich diese Effecte kennen lernte. In der That konnte ich es erst allmählich für möglich halten, daß ein Körper von solcher Constitution und solcher Durchsichtigkeit für das Licht wie das ölbildende Gas so ungemein opak für Wärmestrahlen jeglicher Art seyn werde. Um mich gegen Fehler zu schützen, habe ich mehr Hundert Versuche mit dieser einzigen Substanz gemacht. Ich glaube jedoch nicht, daß ich durch umständliche Anführung derselben der Beweiskraft der bisher gegebenen Versuche, daß der Vorgang eine wahrhafte Wärme-Absorption ist, etwas hinzufügen würde<sup>1)</sup>.

#### §. 6.

Nachdem ich sonach im Allgemeinen das Absorptionsvermögen des ölbildenden Gases festgestellt, fragt sich: Welche Relation besteht zwischen der Dichtigkeit des Gases und der ausgelöschten Wärmemenge.

Zuerst suchte ich diese Frage in folgender Weise zu beantworten. Es wurde ein gewöhnliches Quecksilber-Manometer mit der Luftpumpe verbunden und darauf, nachdem die Experimentir-Röhre ausgepumpt und die Galvanometernadel auf Null gebracht worden, ölbildendes Gas ein-

- 1) Offenbar wäre bei diesem Gase die alte Art des Experimentirens anzuwenden. In der That haben mehrere der von Melloni untersuchten starren Körper ein geringeres Absorptionsvermögen als dasselbe. Hätte es die Zeit erlaubt, so würde ich meine Resultate durch in gewöhnlicher Weise gemachte Versuche controlirt haben; ich beabsichtige dies bei einer künftigen Gelegenheit.

gelassen, bis die Quecksilbersäule einen Zoll herabgedrückt war. Die erfolgende Ablenkung wurde aufgezeichnet. Hierauf wurde Gas hineingelassen bis die Depression 2 Zoll betrug und solchergestalt die Absorption durch Gas von einem, zwei, drei Zoll und mehr Spannung bestimmt.

In der folgenden Tafel enthält die erste Columnne die Spannung in Zollen, die zweite die Ablenkungen und die dritte die einer jeden Ablenkung entsprechende Absorption.

Tafel I. — Öelbildendes Gas.

Spannung.	Ablenkung.	Absorption.
1 Zoll	56°,0	90
2	51,2	123
3	59,3	142
4	60,0	154
5	60,5	163
6	61,0	177
7	61,4	182
8	61,7	184
9	62,0	190
10	62,2	192
20	66,0	227.

Hier zeigt sich keine bestimmte Relation zwischen der Dichte des Gases und der Absorption durch dasselbe. Wir bemerken nur, dafs mit zunehmender Dichte das Verhältnifs zwischen je zwei einander folgenden Absorptionen sich immermehr der Einheit nähert. Eine *Versiebenfachung* der Dichtigkeit *verdoppelt* nur die Absorption, während Gas von 20 Zoll Spannung nur 2½ Mal so viel absorbiert wie Gas von einem Zoll Spannung.

Es bieten sich jedoch die folgenden Beobachtungen dar. Klar ist, dafs ölbildendes Gas von einem Zoll Spannung, welches eine so starke Ablenkung wie 56° bewirkt, einen grofsen Antheil der von dem Gase absorbirbaren Strahlen

auslöschen muß, und mithin kann man mit Grund erwarten, daß die folgenden Portionen, indem sie auf eine immer geringere Wärme zu wirken haben, einen fortwährend kleinern Effect ausüben müssen. Gesetzt aber, die Menge des gerade eingeführten Gases sey so klein, daß die Anzahl der durch dasselbe ausgelöschten Strahlen, eine verschwindende Größe sey im Vergleich zu der gesammten Zahl derer, die der Absorption fähig sind. In diesem Falle können wir gegründeter Weise erwarten, daß eine doppelte, dreifache u. s. w. Gasmenge einen doppelten, dreifachen u. s. w. Effect hervorbringen, oder, im Allgemeinen ausgedrückt, die Absorption proportional der Dichtigkeit seyn werde.

Um diese Idee zu prüfen, wurde ein Theil des Apparats benutzt, der in der vorhin gegebenen Beschreibung absichtlich übergangen wurde. *OO* ist eine graduirte Glasröhre, deren Ende in eine Schale mit Wasser *B* taucht. Diese Röhre ist oben mittelst des Hahnes *r* verschließbar; *dd* ist eine Röhre, welche Stücke von Chlorkalcium enthält. Die Röhre *OO* wurde zuerst mit Wasser bis zum Hahn *r* gefüllt, dann dieß Wasser durch ölbildendes Gas verdrängt, und darauf die Röhre *SS'* und der ganze Raum zwischen ihr und dem Hahn *r* ausgepumpt. Nun drehte man den Hahn sorgfältig um und ließ das Gas äußerst langsam in die Röhre *SS'* eintreten. Dadurch stieg das Wasser in *OO* und erreichte denjenigen Theilstrich, welcher ein Volumen von  $\frac{1}{30}$  Kubikzoll vorstellte. Man ließ successive Maasse dieser Capacität in die Röhre eintreten und bestimmte jedesmal die Absorption. In der folgenden Tafel enthält die erste Columne die in die Röhre eingelassene Gasmenge; die zweite die entsprechende Ablenkung, welche innerhalb der Grenzen der Tafel die Absorption ausdrückt; und die dritte die Absorption, berechnet in der Annahme, daß diese Absorption proportional der Dichte sey.

Tafel II. Oelbildendes Gas.

Maafs-Einheit  $\frac{1}{16}$  Kubikzoll.

Maafs Gas.	Absorption	
	beobachtet.	berechnet.
1	2,2	2,2
2	4,5	4,4
3	6,6	6,6
4	8,8	8,8
5	11,0	11,0
6	12,0	13,2
7	14,8	15,4
8	16,8	17,6
9	19,8	19,8
10	22,0	22,0
11	24,0	24,2
12	25,4	26,4
13	29,0	28,6
14	30,2	29,8
15	33,5	33,0.

Diese Tafel zeigt die Richtigkeit der vorhandenen Vermuthung, und beweist, dafs für kleine Gasmengen die Absorption genau der Dichtigkeit proportional ist. Schätzen wir jetzt die Spannungen der Gasmengen, mit denen wir operirt haben. Die Länge unserer Experimentir-Röhre beträgt 48 Zoll und ihr Durchmesser 2,4 Zoll; ihr Volum also 218 Kubikzoll. Addiren wir dazu den Raum-Inhalt der Hähne und anderen Leitungen, welche zu der Röhre führen, so können wir annehmen, dafs jeder Funzigstel-Kubikzoll des Gases sich in einem Raum von 220 Kubikzoll auszubreiten hatte. Die Spannung eines einfachen Maafs Gas, so ausgedehnt, würde also =  $\frac{1}{220}$  Atmosphäre seyn, — eine Spannung, welche die mit der Luftpumpe verbundene Quecksilbersäule um  $\frac{1}{367}$  Zoll oder ungefähr  $\frac{1}{13}$  Millimeter herabdrücken würde.

Allein das Absorptionsvermögen des ölbildenden Gases, so ungewöhnlich es den obigen Versuchen nach auch ist, wird

doch weit übertroffen von dem der Dämpfe einiger flüchtigen Flüssigkeiten. Eine Gasflasche wurde versehen mit einer Messingkappe, worin ein Schraubengang, mittelst dessen ein Hahn luftdicht an die Flasche geschraubt werden konnte. Nachdem Schwefeläther in letztere gebracht worden, wurde der Raum über der Flüssigkeit durch eine zweite Luftpumpe vollständig von Luft befreit. Dann wurde die Flasche mit verschlossenem Hahn mit der Experimentir-Röhre verknüpft, letztere ausgepumpt und die Nadel auf Null gebracht, endlich der Hahn gedreht, so daß der Aetherdampf sich langsam in die Experimentir-Röhre verbreitete. Ein Gehülfe beobachtete das Manometer der Luftpumpe und wenn es einen Zoll gesunken war, schloß man rasch den Hahn. Nachdem die durch die partielle Auslöschung der Wärmestrahlen bewirkte galvanometrische Ablenkung aufgezeichnet worden, wurde eine zweite, das Manometer um einen Zoll deprimirende Dampfmenge hineingelassen, und in dieser Weise die Absorptionen für fünf solcher Dampfmenngen bestimmt. In der folgenden Tafel enthält die erste Columne die Spannungen in Zollen, die zweite die einer jeden entsprechenden Ablenkung, und die dritte die absorbirte Wärmemenge, ausgedrückt in den schon angegebenen Einheiten. Des Vergleiches halber habe ich in der vierten Columne die entsprechende Absorption des ölbildenden Gases daneben gestellt.

Tafel III. — Schwefeläther.

Spannung.	Ablenkung.	Absorption.	Öelbildendes Gas, entsprechende Ab- sorption.
1 Zoll	64,8	214	90
2	70,0	282	123
3	72,0	315	142
4	73,0	330	154
5	73,0	330	163.

Für diese Spannungen ist also die Absorption der strahlenden Wärme durch Schwefelätherdampf mehr als dop-

pelt so groß wie die Absorption durch ölbildendes Gas. Wir bemerken auch, daß bei ersterem die successiven Absorptionen sich rascher der Gleichheit nähern. In der That war die von dem Dampf bewirkte Absorption bei 4 Zoll fast dieselbe wie die bei 5 Zoll.

Es sind jedoch ähnliche Betrachtungen, wie die beim ölbildenden Gase gemachten, auch beim Aether anwendbar. Gesetzt wir machten unsere Maafs-Einheit klein genug, so wird die Anzahl der zuerst zerstörten Strahlen verschwinden im Vergleich zur Gesamtzahl derselben, und eine Zeitlang wird wahrscheinlich das Gesetz gelten, daß die Absorption direct der Dichte proportional ist. Um zu ermitteln, ob dieß der Fall sey, wurde der andere noch nicht beschriebene Theil des Apparats benutzt.  $K$  ist eine kleine Flasche mit einer Messingkappe, welche an den Hahn  $C'$  fest angeschraubt wird. Zwischen den Hähnen  $C'$  und  $C$ , welcher letzterer mit der Experimentir-Röhre verbunden ist, befindet sich die Kammer  $M$ , deren Capacität genau bestimmt war. Die Flasche  $K$  wurde theilweis mit Aether gefüllt und die Luft über demselben entfernt. Nachdem der Hahn  $C'$  geschlossen und  $C$  geöffnet worden, wurden die Röhre  $SS'$  und die Kammer  $M$  vollkommen ausgepumpt. Durch Schließung von  $C$  und Oeffnung von  $C'$  füllte sich die Kammer mit Aetherdampf, und wenn man darauf  $C'$  verschloß und  $C$  öffnete, verbreitete sich diese Dampfmenge in die Experimentir-Röhre und ihre Absorption konnte bestimmt werden. Solcher Maafse wurden successive mehre in die Röhre gesandt und der von jedem bewirkte Effect aufgezeichnet. Es wurden auch Maafse von verschiedener Capacität angewandt, je wie es die zu untersuchenden Dämpfe erforderten. Bei der ersten Reihe der mit diesem Apparat gemachten Versuche unterliefs ich, die Luft aus dem Raum über der Flüssigkeit zu entfernen. Jedes Maafs, welches in die Röhre gesandt wurde, war also ein Gemisch von Dampf und Luft. Dieß verringerte den Effect des ersteren, allein das Gesetz der Proportionalität für kleine Mengen zeigte sich doch so entschieden,

dafs es mich veranlafst, die Beobachtungen mitzutheilen. Die erste Columne enthält, wie gewöhnlich, die Maafse Dampf, die zweite die beobachtete Absorption und die dritte die berechnete. Die galvanometrischen Ablenkungen sind fortgelassen und dafür ihre Aequivalente in der zweiten Columne gegeben. Auch sind bis zur 8. Beobachtung die Absorptionen nur die Werthe der Ablenkungen.

Tafel IV. Gemeng von Aetherdampf und Luft.

Maafse.	Absorption	
	beobachtet.	berechnet.
1	4,5	4,5
2	9,2	9,0
3	13,5	13,5
4	18,0	18,0
5	22,8	23,5
6	27,0	27,0
7	31,8	31,5
8	36,0	36,0
9	39,7	40,0
10	45,0	45,0
20	81,0	90,0
20	82,8	95,0
22	84,0	99,0
23	87,0	104,0
24	88,0	108,0
25	90,0	113,0
26	93,0	117,0
27	94,0	122,0
28	95,0	126,0
29	98,0	131,0
30	100,0	135,0.

Bis zum 10. Maafse finden wir Dichte und Absorption genau in gleichem Verhältnisse zunehmen. Während die erstere von 1 auf 10 steigt, wächst die letztere von 4,5 bis 45,0. Bei dem 20. Maafse ist jedoch eine Abweichung von dem Gesetze merkbar und diese Abweichung nimmt



zu von 20 bis 30. In der That haben 20 Maafs Einfluss auf die absorbirbaren Strahlen; die vernichtete Menge wird so bedeutend, dass jedes hinzukommende Maafs eine geringere Anzahl solcher Strahlen ergreift und folglich eine verringerte Absorption bewirkt.

Aetherdampf, ungemengt mit Luft, lieferte die in folgender Tafel enthaltenen Resultate. Da ich wünschte, die durch Dampf von sehr schwacher Spannung ausgeübte Absorption zu bestimmen, so verkleinerte ich die Capacität der Maafs-Einheit auf 0,01 Kubikzoll.

Tafel V. — Schwefeläther.

Maafs-Einheit 0,01 Kubikzoll.	Absorption	
	beobachtet.	berechnet.
1	5,0	4,6
2	10,3	9,2
4	19,2	18,4
5	24,5	23,0
6	29,5	27,0
7	34,5	32,2
8	38,0	36,8
9	44,0	41,4
10	46,2	46,2
11	50,0	50,6
12	52,8	55,2
13	55,0	59,8
14	57,2	64,4
15	59,4	69,0
16	62,5	73,6
17	65,5	77,2
18	68,0	83,0
19	70,0	87,4
20	72,0	92,0
21	73,0	96,7
22	73,0	101,2
23	73,0	105,8
24	77,0	110,4

Maafs-Einheit 0,01 Kubikzoll.	Absorption	
	beobachtet.	berechnet.
25	78,0	115,0
26	78,0	119,6
27	80,0	124,2
28	80,5	128,8
29	81,0	133,4
30	81,0	138,0.

Hier finden wir das Gesetz der Proportionalität zwischen Dichte und Absorption für die ersten elf Maafse stichhaltig, darüber hinaus nimmt aber die Abweichung vom Gesetz allmählig zu.

Ich habe einige Aetherproben untersucht, die noch kräftiger auf die Wärmestrahlen einwirkten. Ohne Zweifel würde das obige Gesetz für kleinere Maafse als 0,01 Kubikzoll noch strenger richtig seyn, und in einem passenden Locale wäre es auch leicht, ein Zehntel der von diesem Maafs bewirkten Absorption mit vollkommener Genauigkeit zu bestimmen, was einem Tausendstel eines Kubikzolles entsprechen würde. Allein beim Eintritt in die Röhre hatte der Dampf nur die der Temperatur des Laboratoriums entsprechende Spannung von 12 Zoll. Diese würde mit 2,5 multiplicirt werden müssen, um sie auf den Druck der Atmosphäre zu bringen. Folglich würde der Tausendstel-Kubikzoll, nach Verbreitung in einer Röhre, die eine Capacität von 220 Kubikzoll besitzt, eine Spannung von  $\frac{1}{220} \times \frac{1}{2,5} \times \frac{1}{1000} = \frac{1}{500000}$  Atmosphäre haben. In einer Zeit, wo die mit den Lichtstrahlen verknüpften Untersuchungen durch Kirchhoff und Bunsen soweit über ihre frühere Gränzen hinausgetrieben sind, macht es mir ein besonderes Vergnügen, die Forschungen über die strahlende Wärme etwas näher in Niveau mit den Beobachtungen jener erleuchteten Männer bringen zu können.

Ich habe nun die mit dreizehn anderen Dämpfen erhaltenen Resultate darzulegen. Die Methode des Experimentirens war dabei immer die bei dem Aether angewandte,

nur, daß die Gröfse der Maafseinheit abgeändert wurde, da bei manchen Substanzen kein merklicher Effect erhalten werden konnte mit einer so kleinen Volumeinheit, wie in den zuletzt angeführten Versuchen benutzt werde. Beim Schwefelkohlenstoff z. B. war es möglich die Maafseinheit 50 Mal gröfser zu nehmen, um die Messungen befriedigend zu machen.

Tafel VI. — Schwefelkohlenstoff.

Maafseinheiten 0,5 Kubikzoll.	Absorption	
	beobachtet.	berechnet.
1	2,2	2,2
2	4,9	4,4
3	6,5	6,6
4	8,8	8,8
5	10,7	11,0
6	12,5	13,0
7	13,1	15,4
8	14,5	17,6
9	15,0	19,0
10	15,6	22,0
11	16,2	24,2
12	16,8	26,4
13	17,5	28,6
14	18,2	30,8
15	19,0	33,0
16	20,0	35,2
17	20,0	37,4
18	20,2	39,6
19	21,0	41,8
20	21,0	44,0.

Bis zum 6. Maafs ist die Absorption proportional der Dichte; darüber hinaus nimmt der Effect jedes folgenden Maafses ab. Vergleicht man die Absorption, bewirkt durch eine Dampfmenge, welche die Quecksilbersäule der Luftpumpe um einen halben Zoll herabdrückt, mit dem Effect durch Dampf, der einen Zoll Spannung besitzt, so bemerkt man dieselbe Abweichung vom Gesetz der Proportionalität.

## Mit dem Quecksilber-Manometer.

Spannung	Absorption
$\frac{1}{2}$ Zoll	14,8
1 Zoll	18,8

Wäre das Proportionalitätsgesetz stichhaltig, so würde die einem Zoll Spannung entsprechende Absorption 29,6 seyn, statt 18,8.

Sowohl für gleiche Volume beim Maximum der Dampfdichte als auch für gleiche Spannungen, gemessen durch die Depression der Quecksilbersäule, zeigt der Schwefelkohlenstoff das schwächste Absorptionsvermögen unter allen bisher von mir untersuchten Dämpfen. Bei sehr kleinen Quantitäten absorbirt ein Maafs Schwefelätherdampf, im Maximum der Dichte, 100 Mal so viel strahlende Wärme als ein gleiches Volum Schwefelkohlendampf, bei seinem Maximum der Dichte. So weit meine Versuche bisher gehen, sind dieß die äußersten Gränzen der Skale. Die Wirkung jedes anderen Dampfs ist geringer als die des Schwefeläthers, und größer als die des Schwefelkohlenstoffs.

Bei den Versuchen mit Schwefelkohlenstoff wurde wiederholt eine sehr sonderbare Erscheinung beobachtet. Nachdem nämlich die Absorption des Dampfs bestimmt worden, wurde die Röhre ausgepumpt, — so vollkommen wie möglich. Die zurückgebliebene Dampfmenge war außerordentlich klein. Es wurde nun trockne Luft eingelassen, um die Röhre vollends zu reinigen. Nach den ersten Hieben der Pumpe wurde eine Erschütterung gefühlt und eine Art Explosion gehört, während dichte Wolken von blauem Rauch sogleich aus den Cylindern hervordrangen. Die Wirkung war auf die letzteren beschränkt und verpflanzte sich niemals in die Experimentir-Röhre.

Diese Erscheinung habe ich nur beim Schwefelkohlenstoff beobachtet. Sie läßt sich, glaube ich, auf folgende Weise erklären: Um das Ventil der Pumpe zu öffnen, muß das Gas unter demselben eine gewisse Spannung besitzen, und die dazu nöthige Compression ist hinlänglich, die Verbindung der Bestandtheile des Schwefelkohlenstoffs mit dem

Sauerstoff der Luft zu veranlassen. Eine solche Verbindung findet sicher statt, denn der Geruch nach schwefliger Säure ist in dem Rauche unverkennbar.

Um diese Idee zu prüfen, versuchte ich den Effect der Compression in einem pneumatischen Feuerzeuge (*air-syringe*). Ein Bischen Baumwolle, mit Schwefelkohlenstoff befeuchtet, in dasselbe gebracht, blitzte hell auf, als die Luft comprimirt ward. Bläst man den Rauch mittelst einer Glasröhre heraus, so kann man den Versuch wohl 20 Mal mit derselben Flocke Baumwolle wiederholen.

Es ist nicht einmal nöthig die Baumwolle in den Apparat zu lassen. Wenn man sie hinein und heraus schüttet, so schnell wie es geschehen kann, so ist doch beim Comprimiren der Luft das Aufblitzen sichtbar. Reiner Sauerstoff giebt einen helleren Blitz als atmosphärische Luft. Diese That-sachen stehen mit der obigen Erklärung in Einklang.

Tafel VII. — Amylen.

Einheit	Maafse $\frac{1}{8}$ Kubikzoll.	Absorption	
		beobachtet.	berechnet.
1		3,4	4,3
2		8,4	8,6
3		12,0	12,9
4		16,5	17,2
5		21,6	21,5
6		26,5	25,8
7		30,6	30,1
8		35,3	34,4
9		39,0	38,7
10		44,0	43,0.

Für diese Quantitäten ist die Absorption proportional der Dichte; allein für größere Quantitäten findet die gewöhnliche Abweichung statt, wie folgende Beobachtungen zeigen.

Mit dem Quecksilber-Manometer.

Spannung.	Ablenkung.	Absorption.
$\frac{1}{2}$ Zoll	60°	157
1 Zoll	65°	216

## Tafel VIII. — Aethyl-Iodid.

Einheit	Maasse $\frac{1}{16}$ Kubikzoll.	Absorption	
		beobachtet.	berechnet.
1		5,4	5,1
2		10,3	10,2
3		16,8	15,3
4		22,2	20,4
5		26,6	25,5
6		31,8	30,6
7		35,6	35,9
8		40,0	40,8
9		44,0	45,9
10		47,5	51,0

Mit dem Quecksilber-Manometer.

Spannung.	Ablenkung.	Absorption.
$\frac{1}{4}$ Zoll	56°,3	94
1 Zoll	58,2	120

## Tafel IX. — Methyl-Iodid.

Einheit	Maasse $\frac{1}{16}$ Kubikfuss.	Absorption	
		beobachtet.	berechnet.
1		3,5	3,4
2		7,0	6,8
3		10,3	10,2
4		15,0	13,6
5		17,5	17,0
6		20,5	20,4
7		24,0	23,8
8		26,3	27,2
9		30,0	30,6
10		32,3	34,0

Mit dem Quecksilber-Manometer

Spannung.	Ablenkung.	
$\frac{1}{2}$ Zoll	48°,5	60
1 Zoll	56,5	96

Tafel X. — Amyl-Iodid.

Maasse		Absorption	
Einheit	$\frac{1}{18}$ Kubikzoll.	beobachtet.	berechnet.
1		0,6	0,57
2		1,0	1,1
3		1,4	1,7
4		2,0	2,3
5		3,0	2,9
6		3,8	3,4
7		4,5	4,0
8		5,0	4,6
9		5,3	5,1
10		5,8	5,7

Die Ablenkungen sind hier sehr klein; allein die Substanz besitzt eine so schwache Flüchtigkeit, dass die Spannung eines Maasses ihres Dampfes nach Verbreitung in der Experimentir-Röhre äusserst gering seyn muss. Mit der untersuchten Probe war es nicht möglich eine Spannung zu erhalten, welche das Quecksilber im Manometer  $\frac{1}{2}$  Zoll herabgedrückt hätte, und folglich wurden keine Beobachtungen dieser Art angestellt:

Tafel XI. — Amylchlorid.

Maasse		Absorption	
Einheit	$\frac{1}{18}$ Kubikzoll.	beobachtet.	berechnet.
1		1,3	1,3
2		3,0	2,6
3		3,8	3,9
4		5,1	5,2
5		6,8	6,5
6		8,5	7,8
7		9,0	9,1
8		10,9	10,4
9		11,3	11,7
10		12,3	13,0.

Mit dem Quecksilber-Manometer.

Spannung.	Ablenkung.	Absorption.
$\frac{1}{2}$ Zoll	59,0	137
1 Zoll	nicht ausführbar.	

Tafel XII. — Benzol.

Einheit	Maasse $\frac{1}{10}$ Kubikzoll.	Absorption	
		beobachtet.	berechnet.
1		4,5	4,5
2		9,5	9,0
3		14,0	13,5
4		18,5	18,0
5		22,5	22,5
6		27,5	27,0
7		31,6	31,5
8		35,5	36,0
9		39,0	40,5
10		44,0	45,0
11		47,0	49,5
12		49,0	54,0
13		51,0	58,5
14		54,0	63,0
15		56,0	67,5
16		59,0	72,0
17		63,0	76,5
18		67,0	81,0
19		69,0	85,5
20		72,0	90,0

Wir sehen hier, dafs bis zum 10. Maafs oder da herum das Gesetz der Proportionalität zwischen Dichte und Absorption erfüllt ist, und darüber hinaus die Abweichung von dem Gesetz allmählich zunimmt.

Mit dem Quecksilber-Manometer.

Spannung.	Ablenkung.	Absorption.
$\frac{1}{2}$ Zoll	54°	78
1 Zoll	57	103

Tafel XIII. — Methyl-Alkohol.

Einheit	Maasse $\frac{1}{8}$ Kubikzoll.	Absorption	
		beobachtet.	berechnet.
1		10,0	10,0
2		20,0	20,0
3		30,0	30,0



Maafse		Absorption	
Einheit	$\frac{1}{8}$ Kubikzoll.	beobachtet.	berechnet.
	4	40,5	40,0
	5	49,0	50,0
	6	53,5	60,0
	7	59,2	70,0
	8	71,5	80,0
	9	78,0	90,0
	10	84,0	100,0

## Mit dem Quecksilber-Manometer.

Spannung.	Ablenkung.	Absorption.
$\frac{1}{4}$ Zoll	58°,5	133
1 Zoll	60°,5	165.

## Tafel XIV. — Amelsenkäther.

Maafse		Absorption	
Einheit	$\frac{1}{8}$ Kubikzoll.	beobachtet.	berechnet.
	1	8	7,5
	2	16	15,0
	3	22,5	22,5
	4	30,0	30,0
	5	35,2	37,5
	6	39,5	45,0
	7	45,0	52,5
	8	48,0	60,0
	9	50,2	67,5
	10	53,5	75,0.

## Mit dem Quecksilber-Manometer.

Spannung.	Ablenkung.	Absorption.
$\frac{1}{2}$ Zoll	58°,8	133
1 Zoll	62°,5	193.

## Tafel XV. — Aethyl-Propionat.

Maafse		Absorption	
Einheit	$\frac{1}{8}$ Kubikzoll.	beobachtet.	berechnet.
	1	7,0	7,0
	2	14,0	14,0
	3	21,8	21,0

Maafse		Absorption	
Einheit	$\frac{1}{10}$ Kubikzoll.	beobachtet.	berechnet.
	4	28,8	28,0
	5	34,4	35,0
	6	38,8	42,0
	7	41,0	49,0
	8	42,5	56,0
	9	44,8	63,0
	10	46,5	70,0.

Mit dem Quecksilbermanometer.

Spannung.	Ablenkung.	Absorption.
$\frac{1}{2}$ Zoll	60°,5	168
1 Zoll	nicht ausführbar.	

Tafel XVI. — Chloroform.

Maafse		Absorption	
Einheit	$\frac{1}{10}$ Kubikzoll.	beobachtet.	berechnet.
	1	4,5	4,5
	2	9,0	9,0
	3	13,8	13,5
	4	18,2	18,0
	5	22,3	22,5
	6	27,0	27,0
	7	31,2	31,5
	8	35,0	36,0
	9	39,0	40,5
	10	40,0	45,0

Spätere Beobachtungen lassen mich glauben, dafs die Absorption durch Chloroform eine etwas höhere als die in dieser Tafel gegebene ist.

Tafel XVII. — Alkohol.

Maafse		Absorption	
Einheit	$\frac{1}{4}$ Kubikzoll.	beobachtet.	berechnet.
	1	4,0	4,0
	2	7,2	8,0
	3	10,5	12,0
	4	14,0	16,0

Maafse		Absorption	
Einheit	0,5 Kubikzoll.	beobachtet.	berechnet.
5		19,0	20,0
6		23,0	24,0
7		28,5	28,0
8		32,0	32,0
9		37,5	36,0
10		41,5	40,0
11		45,8	44,0
12		48,0	48,0
13		50,4	52,0
14		53,5	56,0
15		55,8	60,0

Mit dem Quecksilber-Manometer.

Spannung.	Ablenkung.	Absorption.
$\frac{1}{8}$ Zoll	60°	157
1 Zoll	nicht ausführbar.	

Hier beim Alkohol war ich genöthigt eine Maafseinheit von 0,5 Kubikzoll zu nehmen, um einen Effect zu erhalten, der dem von Benzol mit einer Maafseinheit von  $\frac{1}{10}$  Kubikzoll hervorgebrachten ungefähr gleich kam. Und dennoch nahm, bei gleichen Spannungen von 0,5 Zoll, der Alkohol genau doppelt so viel Wärme fort wie das Benzol. Auch zwischen Alkohol und Schwefeläther findet eine ungeheure Verschiedenheit statt, wenn gleiche Maafse beim Maximum der Dichtigkeit verglichen werden; um aber Alkohol- und Aetherdämpfe auf gleiche Spannungen zu bringen, muß man die Dichtigkeit der ersteren viele Male erhöhen. Daraus folgt also, daß, wenn gleiche Spannungen dieser beiden Substanzen verglichen werden, der Unterschied zwischen ihnen bedeutend abnimmt. Aehnliche Bemerkungen gelten von vielen Substanzen, deren Verhalten in den vorstehenden Tafeln angeführt ist, z. B. vom Iodid und Chlorid des Amyls und vom Propionate des Aethyls. In der That ist es nicht unwahrscheinlich, daß, bei gleichen Spannungen, der Dampf der letzteren Substanz im Zustande vollkomm-

ner Reinheit ein größeres Absorptionsvermögen besitzen würde als der Aether selbst.

Wie schon erwähnt, war die zu diesen Versuchen angewandte Röhre von Messing und innen polirt, und zwar deshalb, um die Wirkung der schwachen Gase und Dämpfe in klares Licht zu setzen. Einst wünschte ich auch die Wirkung des Chlors zu erfahren und brachte deshalb eine Quantität dieses Gases in die Experimentir-Röhre. Die Nadel wurde rasch und stark abgelenkt, wollte aber, beim Auspumpen <sup>1)</sup>, nicht auf Null zurückkehren. Es wurde trockne Luft zehn Mal nach einander hineingelassen, allein die Nadel blieb hartnäckig auf  $40^\circ$  stehen. Die Ursache hiervon war leicht zu errathen: Das Chlor hatte das Metall angegriffen und dessen Reflexionsvermögen theilweise zerstört. Dadurch nahm die durch die Wandung der Röhre bewirkte Absorption eine Wärmemenge fort, die fähig war die ohige Ablenkung hervorzubringen. Für die folgenden Versuche mußte das Innere der Röhre wieder aufpolirt werden.

Obwohl kein anderes Gas oder anderer Dampf, mit dem ich experimentirte, einen bleibenden Effect dieser Art hervorbrachte, so war es doch nöthig, völlig überzeugt zu seyn, daß diese Fehlerquelle nicht an meinen Versuchen hafte. Zur Controle überzog ich daher die Messingröhre innen auf eine Länge von zwei Fuß sorgfältig mit Lampenrufs, und bestimmte nun mit ihr, bei einer gemeinschaftlichen Spannung von 0,3 Zoll, wiederum die Absorption aller der Dämpfe, welche ich zuvor untersucht hatte. Ich beabsichtigte nur eine allgemeine Bestätigung und erlangte die Befriedigung, daß die wenigen Abweichungen, welche die Messungen zeigten, bei einer sorgfältigeren Untersuchung verschwinden oder sich erklären lassen würden.

Die folgende Tafel erklärt sich selbst. Die mit der geschwärzten und der blanken Röhre erhaltenen Resultate sind neben einander gestellt: die Spannung betrug bei der ersten 0,3 und bei der letzten 0,5 Zoll.

1) Hierbei stieg ein dichter dunkler Rauch aus den Pumpenstiefeln; Aehnliches fand beim Schwefelwasserstoff statt.

Tafel XVIII.

## Absorption.

Dämpfe.	Geschwärzte Röhre		Blanke Röhre	
	0",3 Spann.		0",5 Spann.	
Schwefelkohlenstoff	5,0		21	23
Methyl-Iodid	15,8		60	71
Benzol	17,5		78	79
Chloroform	17,5		89	79
Aethyl-Iodid	21,5		94	97
Holzgeist	26,5		123	120
Methyl-Alkohol	29,0		133	131
Amylchlorid	30,0		137	135
Amylen	31,8		157	143

Die Ordnung der Absorption erweist sich hier als gleich in beiden Röhren, und die absorbirte Menge ist in der blanken Röhre im Allgemeinen ungefähr  $4\frac{1}{2}$  Mal so groß wie in der geschwärzten. In der dritten Columnne habe ich die Producte aus den Zahlen der ersten Columnne, multiplicirt durch  $4\frac{1}{2}$ , aufgestellt. Diese Resultate heben vollständig den Verdacht, als könnten die in der blanken Röhre beobachteten Effecte herrühren von einer durch die Dämpfe bewirkten Aenderung des Reflexionsvermögens ihrer inneren Oberfläche.

In der geschwärzten Röhre machte sich die Ordnung der Absorption folgender Substanzen so:

Alkohol,

Schwefeläther,

Ameisenäther,

Aethyl-Propionat,

während sie in der blanken Röhre nachstehende war:

Ameisenäther,

Alkohol,

Aethyl-Propionat,

Schwefeläther.

Wie schon erwähnt, werden diese Unterschiede bei abermaliger Untersuchung wahrscheinlich verschwinden oder

sich erklären lassen. In der That würden sehr kleine Unterschiede in der Reinheit der angewandten Substanzen mehr als hinreichend seyn die beobachteten Absorptionsdifferenzen hervorzubringen <sup>1)</sup>).

### §. 7.

Wirkung der permanenten Gase auf strahlende Wärme.

Das Verhalten von Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, atmosphärischer Luft und ölbildendem Gase ist bereits angegeben worden. Aufser diesen habe ich noch untersucht: Kohlenoxyd, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Salpetergas. Die Wirkung dieser Gase ist so schwach gegen die der Dämpfe, welche in dem letzten Abschnitt aufgeführt wurden, dafs ich bei Untersuchung der Beziehung zwischen Absorption und Dichte das Maafs *M* aufgab, und die Menge des hineingelassenen Gases durch die Depression des Quecksilber-Manometers bestimmte.

Tafel XIX. — Kohlenoxyd.

Spannung.	Absorption	
	beobachtet.	berechnet.
0,5 Zoll	2,5	2,5
1,0	5,6	5,0
1,5	8,0	7,5
2,0	10,0	10,0
2,5	12,0	12,5
3,0	15,0	15,0
3,5	17,5	17,5

Bis zur Spannung 3,5 Zoll ist also beim Kohlenoxyd die Absorption proportional der Dichte des Gases. Allein diese Proportionalität findet bei gröfseren Spannungen nicht mehr statt, wie aus folgender Tafel erhellt.

- 1) Zum Belege hiervon mag bemerkt seyn, dafs von zwei Proben Methyl-Alkohol, mit welcher mich zwei meiner chemischen Freunde versehen hatten, die eine eine Absorption von 84 und die andere eine von 203 gab. Die erstere war mit grofser Sorgfalt gereinigt worden, die letztere aber nicht rein. Beide passirten indess unter den gemeinsamen Namen Methyl-Alkohol.

Spannung.	Ablenkung.	Absorption.
5 Zoll	18°,0	18
10	32,5	32,5
15	41,0	45

Tafel XX. — Kohlensäure.

Spannung Zoll.	Absorption	
	beobachtet.	berechnet.
0,5	5,0	3,5
1,0	7,5	7,0
1,5	10,5	10,5
2,0	14,0	14,0
2,5	17,8	17,5
3,0	21,8	21,0
3,5	24,5	24,5

Hier haben wir noch das Proportionalitätsgesetz, bei größeren Spannungen aber nicht mehr:

Spannung.	Ablenkung.	Absorption.
5 Zoll	25°,0	25
10	36,0	36
15	42,5	48.

Tafel XXI. — Schwefelwasserstoff.

Spannung Zoll.	Absorption	
	beobachtet.	berechnet.
0,5	7,5	6
1,0	12,5	12
1,5	18,0	18
2,0	24,0	24
2,5	30,0	30
3,0	34,5	36
3,5	36,0	42
4,0	36,5	48
4,5	38,0	54
5,0	40,0	60

Das Proportionalitätsgesetz zeigt sich hier gültig bis zur Spannung von 2,5 Zoll; von da beginnt die Abweichung und

nimmt allmählich zu. Obgleich diese Messungen mit aller möglichen Sorgfalt gemacht wurden, so möchte ich sie doch gern wiederholen. Beim Auspumpen dieses Gases aus der Röhre drangen nämlich dichte Dämpfe aus den Stiefeln der Luftpumpe hervor, und ich bin bisjetzt nicht im Stande mit Sicherheit zu sagen, ob nicht eine Spur derselben in einem sehr verdünnten Zustande in der Röhre die Reinheit der Resultate beeinträchtigte.

Tafel XXII. — Salpetergas (Nitrous oxide).

Spannung Zoll.	Absorption	
	beobachtet.	berechnet.
0,5	14,5	14,5
1,0	23,5	29,0
1,5	30,0	43,5
2,0	35,5	58,0
2,5	41,0	71,5
3,0	45,0	87,0
3,5	47,7	101,5
4,0	49,0	116,0
4,5	51,5	130,5
5,0	54,0	145,0
10,0	70,0	290,0
15,0	82,0	435,0

Hier zeigt sich die Abweichung vom Proportionalitätsgesetz schon vom Anfang an.

Eingangs dieser Abhandlung versprach ich auf die Versuche des Dr. Franz zurückzukommen und ich will es jetzt thun. In einer drei Fufs langen und inwendig geschwärzten Röhre beobachtete er eine Absorption von 3,54 Proc. bei atmosphärischer Luft. Bei meinen Versuchen mit einer vier Fufs langen Röhre, die inwendig polirt war, was die von vielen der reflektirten Strahlen durchlaufene Strecke länger als vier Fufs macht, betrug die Absorption dagegen nur ein Zehntel dieser Gröfse. Bei den Versuchen des Dr. Franz erschien die Kohlensäure als ein schwächeres Absorbens als Sauerstoff. Bei meinen Versuchen war, für kleine Quanti-



täten, das Absorptionsvermögen der Kohlensäure fast 150 mal so groß wie das des Sauerstoffs, und für die atmosphärische Spannung würde es wahrscheinlich noch das Hundertfache des letzteren seyn.

Der Widerspruch zwischen Dr. Franz und mir läßt sich folgendermaßen erklären. Seine Wärmequelle war eine Argand'sche Lampe und die Enden seiner Experimentir-Röhre waren durch Glasplatten verschlossen. Nun hat Melloni gezeigt, daß von den Strahlen einer Locatelli'schen Lampe volle 61 Proc. durch eine Glasplatte von 0,1 Zoll Dicke absorbirt werden. Folglich wurde aller Wahrscheinlichkeit nach von den Strahlen der Lampe des Dr. Franz reichlich ein Viertel verbraucht, um die beiden Glasplatten an seiner Experimentir-Röhre zu erwärmen. Diese Glasplatten wurden demnach secundäre Wärmequellen, welche gegen seine Thermosäule ausstrahlten. Bei Einlassung kalter Luft wurden die Platten abgekühlt, und die Wegnahme ihrer Wärme mußte einen Effect erzeugen, genau dem einer wahren Absorption gleich.

Wenn ich Luft von gewöhnlicher Temperatur mit einer ausstrahlenden Platte in Berührung kommen ließ, habe ich oft eine Ablenkung von 20 bis 30 Graden erhalten. Der Effect rührte von der Abkühlung der Platte her, und nicht von einer Absorption. Gewiß ist auch, daß ich, wenn ich Wärme aus leuchtender Quelle angewandt hätte, die Absorption von 0,33 Proc. so sehr vermindert gefunden haben würde, daß sie kaum merklich gewesen wäre.

#### §. 8.

Ich habe nun in Betreff des Effects unserer Atmosphäre auf solare und terrestrische Wärme einen Punkt von beträchtlichem Interesse kurz zu berühren. Am 20. November, bei Untersuchung der getrennten Effects der Luft und des Wasserdampfs der Atmosphäre wurden folgende Resultate erhalten.

Luft, welche das System der Trocken-Röhren durchstrichen hatte, erzeugte eine Absorption von etwa

Luft, direkt aus dem Laboratorium genommen, die also ihren Wasserdampf enthielt, gab eine Absorption von 15.

Folglich bewirkte die an jenem Tage in der Atmosphäre enthaltene Menge Wasserdampf eine 15 Mal so groſse Absorption als die Atmosphäre selbst. Ich beabsichtige diese Versuche künftig zu wiederholen und weiter auszudehnen; allein schon jetzt lassen sich Folgerungen von groſser Wichtigkeit aus ihnen ableiten.

Es ist ungemein wahrscheinlich, daſs die von Hr. Pouillet nachgewiesene Absorption der Sonnenstrahlen durch die Atmosphäre hauptsächlich von dem in der Luft enthaltenen Wasserdampf herrührt. Der groſse Temperatur-Unterschied im Sonnenschein am Mittag und am Abend rührt, glaube ich, hauptsächlich her von der verhältniſsmäſsig dünnen Schicht von Wasserdämpfen, welche dicht an der Erde liegt. Am Mittag ist die von den Sonnenstrahlen zu durchbrechende Dicke derselben sehr gering, am Abend dagegen in der Regel verhältniſsmäſsig ungeheuer groſs.

Die intensive Hitze der Sonnenstrahlen auf hohen Bergen rührt, glaube ich, nicht davon her, daſs sie nur eine geringe Dicke der Atmosphäre zu durchdringen haben, sondern von der Abwesenheit des Wasserdampfs in groſsen Höhen. Dadurch werden die dunklen Wärmestrahlen nicht ergriffen.

Allein dieser Wasserdampf der eine so zerstörende Wirkung auf die dunklen Strahlen ausübt, ist so gut wie durchsichtig für Lichtstrahlen. Die Verschiedenheit in der Wirkung der von der Sonne auf die Erde herabkommenden und der von der Erde in den Himmelsraum ausgestrahlten Wärme wird also bedeutend durch den Wasserdampf der Atmosphäre vergrößert.

De Saussure und Fourier, Hr. Pouillet und Hr. Hopkins nehmen an, daſs diese Affangung der terrestrischen Strahlen den wichtigsten Einfluss auf die Klimate ausübe. Allein wenn, wie es obige Versuche andeuten, der Haupteinfluss von dem Wasserdampf ausgeübt wird, so muſs

jede Veränderung dieses Bestandtheils der Atmosphäre eine Veränderung im Klima hervorbringen.

Aehnliche Bemerkungen gelten, obwohl in geringerem Grade, von der in der Atmosphäre verbreiteten Kohlensäure, während eine fast unmerkliche Beimischung von einem der Kohlenwasserstoffdämpfe ungeheuren Effecte auf die terrestrischen Strahlen und somit auf die Klimate ausüben würde.

Es ist also, um die Erde eine verschiedene Wärmemenge bewahren zu lassen, nicht nothwendig, Veränderungen in der Dichte und Höhe der Atmosphäre anzunehmen: eine geringe Veränderung in den veränderlichen Bestandtheilen derselben würde dazu ausreichen und vielleicht genügend seyn, die klimatischen Veränderungen zu erklären, welche durch die Untersuchungen von Geologen aufgedeckt wurden.

Die oben beigebrachten Messungen machen nur einen Theil der wirklich angestellten aus; allein sie erfüllen den Zweck des gegenwärtigen Abschnitts der Untersuchung. Sie weisen unter den farblosen Gasen und Dämpfen, rück-sichtlich ihrer Wirkung auf strahlende Wärme, ungeheure Unterschiede nach, und stellen auch das Gesetz fest, daß die Absorption bei jedem Dampfe, wenn seine Menge hin-länglich klein, genau der Dichte proportional ist.

Allein die wichtigste Seite dieser Resultate ist, meiner Meinung nach, die, daß diese Versuche, außer das wir die Dichtigkeit der untersuchten Substanzen ändern kön-nen, uns reinere Fälle von molecularer Action liefern, als wir bisher durch Versuche zu erreichen vermochten. So-wohl bei starren als bei flüssigen Körpern kommt die Co-häsion der Theilchen mit im Spiel; sie controliren und be-schränken einander wechselseitig. Eine gewisse Wirkung kommt zu der ihnen für sich angehörigen hinzu und ver-wickelt unsere Begriffe. Allein in den oben beschriebenen Fällen sind die Moleculé vollkommen frei, und wir fixiren auf sie individuell die Effecte, welche die Versuche zeigen. So wird der Blick mehr denn je auf diejenigen besonde-

ren physikalischen Qualitäten geheftet, durch welche ein Wärmestrahle von einem Molecule aufgefangen und von einem anderen durchgelassen wird. Ich werde späterhin auf diesen Gegenstand zurück kommen.

### §. 9.

#### Wärmestrahlung durch Gase.

Wie bekannt hängt die Lichtmenge, welche eine Flamme aussendet, hauptsächlich von dem Glühen starrer Substanzen ab. Die Helligkeit eines angezündeten Strahls von gewöhnlichem Leuchtgase z. B. rührt vorzüglich von den in der Flamme ausgeschiedenen starren Kohlentheilchen her.

Melloni hat eine Parallele gezogen zwischen dieser Wirkung und der von strahlender Wärme. Er fand die Strahlung seiner Alkohol-Lampe bedeutend vergrößert, wenn er einen Platindraht in der Flamme aufhing. Er fand auch, daß der von einer Argand'schen Lampe aufsteigende heiße Luftstrom, wenn darin ein Drahtbündel angebracht ward, eine reichliche Strahlung gab, während nach Fortnahme dieses Bündels sich keine Spur von Wärme mittelst seines Apparats entdecken liefs <sup>1)</sup>.

Dies sind die einzigen Versuche, welche bisher über diesen Gegenstand veröffentlicht wurden, und ich habe nun über diejenigen zu berichten, die ich im Zusammenhang mit der gegenwärtigen Untersuchung anstellte. Die Säule, versehen mit ihren konischen Reflectoren, wurde auf ein Stativ gebracht, und davor ein Schirm von polirtem Zinn. Hinter dem Schirm wurde eine Alkohollampe aufgestellt, so daß ihre Flamme ganz von demselben verdeckt war. Die über den Schirm aufsteigende Gassäule strahlte ihre Wärme gegen die Thermosäule und erzeugte eine bedeutende Ablenkung. Dasselbe erfolgte, wenn die Alkohollampe durch eine Kerze oder einen Strahl von Leuchtgas ersetzt ward.

Bei diesen Versuchen wirkten die erhitzten Verbrennungsproducte auf die Säule; allein es liefs sich auch die

1) *La thermochrose* p. 94.

Strahlung aus bloßer Luft nachweisen, wenn man einen heißen Eisenspatel oder eine heiße Metallkugel hinter dem Schirm anbrachte; es wurde solchergestalt eine Ablenkung erhalten, die wenn der Spatel rothglühte, mehr als  $60^\circ$  betrug. Diese Wirkung rührte nur von der Ausstrahlung der Luft her; eine Strahlung von dem Spatel auf die Säule war nicht möglich, und keine Portion der erhitzten Luft näherte sich der Säule so, daß sie dieser durch Contact hätte Wärme zuführen können. Diese Effecte sind so leicht hervorzubringen, daß ich nicht begreife, weshalb ein so geschickter Experimentator wie Melloni sie nicht erhalten hat.

Zunächst wollte ich nun sehen, ob die Gase in ihrem Ausstrahlungsvermögen verschieden seyen, und zu dem Ende construirte ich folgende Vorrichtung. Die Thermosäule, versehen mit ihren konischen Reflectoren, stand hinter einem Doppelschirm von blankem Zinn und an der anderen Seite dieses ein Argand'scher Brenner, bestehend aus zwei concentrischen Ringen, die zum Entweichen des Gases Löcher hatten. Eine Röhre führte zu einem Behälter, der das zu untersuchende Gas enthielt. Ueber dem Argand'schen Brenner befand sich eine Kupferkugel, die natürlich die Luft durch Contact erhitze. So war ein aufsteigender Strom hergerichtet, welcher, wie in dem zuvor beschriebenen Versuch, auf die Säule wirkte. Es ward nöthig befunden, diese Strahlung der erhitzten Luft zu neutralisiren und zu dem Ende liefs ich einen großen Leslie'schen Würfel, gefüllt mit Wasser von etwas höherer Temperatur als die Luft, auf die entgegengesetzte Seite der Säule wirken.

Nachdem hierdurch die Nadel auf Null gebracht worden, wurde der Hahn des Gasbehälters aufgedreht; das Gas strich durch den Brenner, kam mit der Kugel in Berührung und stieg nun in einem erhitzten Strom vor der Säule in die Höhe. Das Galvanometer wurde beobachtet und die Ablenkung ihrer Nadel aufgezeichnet. Es ist wohl unnöthig zu bemerken, daß die Kugel durch den Schirm

ganz verdeckt war für die Thermosäule, und dafs, selbst wenn diefs nicht der Fall war, das angewandte Neutralisationsverfahren dennoch die reine Wirkung des Gases gab.

Die Resultate dieser Versuche sind in folgender Tafel gegeben; die Ziffern neben den Namen der Gase bezeichnen die Grade der durch die Strahlung der Gase bewirkten Ablenkung der Galvanometernadel

Luft	0°
Sauerstoff	0°
Stickstoff	0°
Wasserstoff	0°
Kohlenoxyd	12°
Kohlensäure	18°
Salpetergas	29°
Oelbildendes Gas	53°

Die Ausstrahlung der Luft, dessen mufs man sich erinnern, war durch den grofsen Leslie'schen Würfel neutralisirt, und folglich bezeichnet die 0° bei ihr blofs, dafs die Forttreibung von Luft aus dem Behälter durch den Argand'schen Brenner den Effect nicht vergröfserte. Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, in ähnlicher Weise an der heifsen Kugel vorbeigeleitet, waren gleichfalls wirkungslos. Die übrigen Gase aber zeigten nicht nur eine hervortretende, sondern auch eine ungleiche Wirkung. Ihre Strahlungsvermögen befolgten genau die Ordnung ihrer Absorptionsvermögen, denn die von ihnen durch Absorption bei 5 Zoll Spannung hervorgebrachten Ablenkungen waren nachstehende:

Luft	} kleiner Bruchtheil eines Grades	
Sauerstoff		
Stickstoff		
Wasserstoff		
Kohlenoxyd		18°
Kohlensäure		25°
Salpetergas		44°
Oelbildendes Gas		61°.

Es wäre leicht, diesen Versuchen eine elegantere Form zu geben und zu größerer Genauigkeit zu gelangen, allein mein Zweck war nur, die allgemeine Ordnung der Ausstrahlungsvermögen dieser Gase festzustellen.

Ein interessanter Weg, sowohl Ausstrahlung als Absorption nachzuweisen, ist folgender: Wenn man die polirte Seite eines Leslie'schen Würfels gegen die Thermosäule wendet, ist der erzeugte Effect unbedeutend; allein er wird sehr verstärkt, wenn man diese polirte Seite mit einem Firniss überzieht. Statt der Firnisschicht kann man eine Luftschicht anwenden. Es wurde ein solcher Würfel, welcher siedendes Wasser enthielt, mit seiner polirten Seite gegen die Säule gewendet, und sein Effect auf das Galvanometer in gewöhnlicher Weise neutralisirt. Als die Nadel auf  $0^{\circ}$  stand, wurde eine Schicht ölbildendes Gas aus einem schmalen Schlitz an der Metallfläche vorbeigeleitet. Die erhöhte Strahlung bewirkte eine Ablenkung von  $45^{\circ}$ . Nach Fortnahme des Gases, kehrte die Nadel auf  $0^{\circ}$  zurück.

Die Absorption durch eine Luftschicht läßt sich zeigen, wenn man den Würfel mit kaltem Wasser füllt, doch nicht mit so kaltem, daß die Wasserdämpfe der Atmosphäre darauf niedergeschlagen werden. Eine vergoldete Kupferkugel, erkaltet in einer Kältemischung, wurde vor der Säule aufgestellt und ihr Effect dadurch neutralisirt, daß man der entgegengesetzten Seite der Säule einen Becher mit etwas eiskaltem Wasser vorhielt. Dann wurde eine Schicht von ölbildendem Gas über die Kugel geleitet, allein die erfolgende Ablenkung bewies, daß die Absorption, statt größer zu seyn, kleiner als zuvor war. Die Kugel hatte sich nämlich mit einer Eiskruste überzogen, welche eins der besten Absorptionsmittel für strahlende Wärme ist. Das ölbildende Gas, wärmer als das Eis, neutralisirte die Absorption desselben. Wenn indeß die Temperatur der Kugel nur wenige Grade niedriger als die der Atmosphäre, und die Oberfläche derselben ganz trocken war, so wirkte die Gaschicht wie eine Firnisschicht und verstärkte die Absorption.



Ein merkwürdiger Effect, welcher anfangs zur Verwicklung der Versuche beitrug, mag hier erläutert werden. Man denke sich die Experimentir-Röhre ausgepumpt und die Nadel auf  $0^\circ$  befindlich. Man denke sich ferner eine geringe Menge von Alkohol- oder anderem Dampf hineingelassen; sie nimmt einen Theil der Wärme von der einen Quelle fort, und die gegenüberstehende Wärmequelle überwiegt daher. Sey die erfolgende Ablenkung  $45^\circ$ . Wenn nun trockne Luft bis zur Füllung der Röhre eingelassen wird, so wird ihr Effect natürlich zu schwach seyn, um die Absorption zu verstärken und die Ablenkung größer zu machen. Allein in Wirklichkeit wurde Folgendes beobachtet. Beim ersten Eintritt der Luft nahm die Ablenkung der Nadel ab, statt zu; sie fiel auf  $26^\circ$ , wie wenn ein Theil der anfangs fortgenommenen Wärme wiederersetzt wäre. Bei  $26^\circ$  blieb jedoch die Nadel stehen; sie wendete sich, bewegte sich rasch aufwärts und nahm etwas über  $45^\circ$  eine feste Stellung ein. Nun werde die Röhre wieder evacuirt. Die Fortnahme des Gemenges von Luft und Dampf hätte natürlich das Gleichgewicht, von dem wir ausgingen, wiederherstellen sollen; allein es wurde Folgendes beobachtet. Beim anfangenden Auspumpen bewegte sich die Nadel von  $45^\circ$  bis  $54^\circ$ , dann hielt sie ein, wandte sich und sank hurtig auf  $0^\circ$ , wo sie andauernd stehen blieb.

Nach vielen Versuchen, diese Anomalie zu erklären, verfuhr ich so: Eine Thermokette wurde an die äußere Oberfläche der Experimentir-Röhre gelöthet und ihre Enden mit einem Galvanometer verbunden. Bei Einlassung der Luft erfolgte eine Ablenkung, welche zeigte, daß die Luft beim Eintritt in das Vacuum sich erwärmte. Beim Auspumpen wich die Nadel wiederum ab, und zeigte, daß das Innere der Röhre erkältet war. Dieß sind freilich bekannte Effecte, allein ich wollte doch ihrer vollkommen versichert seyn. Späterhin durchbohrte ich die Röhre und schraubte luftdicht Thermometer ein. Beim Füllen der Röhre stiegen die Thermometer, beim Auspumpen sanken sie; der Unterschied



zwischen dem Maximum und Minimum belief sich bei der Luft auf  $5^{\circ}$  F.

Die Erklärung der obigen sonderbaren Erscheinungen ist demnach folgende. Das Absorptionsvermögen des angegebenen Dampfs ist sehr groß und das Ausstrahlungsvermögen ebenfalls. Die durch die Luft bei ihrem Eintreten erzeugte Wärme theilt sich dem Dampfe mit, der dadurch temporär eine Quelle strahlender Wärme wird, und die durch seine Gegenwart zuerst hervor gebrachte Ablenkung vermindert. Das Umgekehrte findet statt, wenn die Röhre ausgepumpt wird; der Dampf wird abgekühlt, seine große Absorptionswirkung auf die Wärme, die von der anliegenden Seite der Säule ausstrahlt, kommt mehr im Spiel und der ursprüngliche Effect wird verstärkt. In beiden Fällen ist jedoch die Wirkung des Dampfs eine vorübergehende; der Dampf verliert bald die ihm mitgetheilte Wärme, und eben so gewinnt er auch bald die verlorene Wärme. Die Vorgänge nehmen dann ihren normalen Verlauf.

### §. 10.

Ueber den physischen Zusammenhang von Strahlung,  
Absorption und Leitung.

In dem vorstehenden Versuche haben wir es mit *freien* Atomen, einfachen sowohl als zusammengesetzten, zu thun gehabt, und es fand sich, dafs in allen Fällen, Absorption stattfand. Nach der dynamischen Wärmetheorie will dieß sagen: kein Atom vermag im vibrirenden Aether zu existiren, ohne nicht einen Theil von dessen Bewegung anzunehmen. Wir können, wenn wir wollen, den Atomen eine gewisse Rauheit beizulegen, vermöge welcher der Aether sie *fassen* und mit sich fortführen kann. Allein es ist gleichgültig, welche Qualität es sey, die ein Atom befähigt, Bewegung von dem erschütterten Aether anzunehmen, da es dieselbe Qualität seyn muß, welche dasselbe auch in Stand setzt, dem ruhenden Aether Bewegung einzuprägen, wenn es in letzteren eingetaucht und erschüttert wird. Es ist nur nö-

thig, den Fall eines in Wasser eingetauchten Körpers zu betrachten, um zu sehen, daß dies der Fall seyn muß. Es ist hier eine Polarität so rigid als die des Magnetismus. Aus dem Daseyn der Absorption können wir nach theoretischen Gründen unfehlbar auf eine Capacität für Strahlung schließen; aus dem Daseyn der Strahlung können wir mit gleicher Sicherheit auf eine Capacität für Absorption folgern; und jede von ihnen, muß als ein Maas der anderen betrachtet werden.

Dieses einfach auf die mechanischen Relationen zwischen dem Aether und den von ihm umschlossenen Atomen gegründete Raisonement wird durch die Versuche vollkommen bestätigt, indem sie gezeigt haben, daß unter den Gasen in Betreff ihres Absorptionsvermögens große und genau eben solche Unterschiede bestehen als rücksichtlich ihres Strahlungsvermögens. Allein, welche spezifische Eigenschaft ist es, die ein Molecül zu einem starken Absorbens macht, während ein anderes dem Durchgang der Wärme kaum irgend ein Hinderniß darbietet? Ich glaube die Versuche werfen einiges Licht auf diese Frage. Betrachten wir die vorhin angeführten Resulte, so finden wir, daß die *elementaren* Gase Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und das *Gemenge* atmosphärische Luft, Absorptions- und Ausstrahlungsvermögen in einem unvergleichlich geringerem Grade besitzen als die zusammengesetzten. Verknüpft man die Atomtheorie mit der Conception eines Aethers, so scheint dies Resultat genau das zu seyn, was man erwarten mußte. Denkt man sich, mit Dalton, einen elementaren Körper als eine einfache Kugel, und nimmt an, eine solche Kugel werde in ruhendem Aether in Bewegung gesetzt oder ohne Bewegung in bewegten Aether gebracht, so muß die Mittheilung der Bewegung durch das Atom im ersten Fall, und die Abnahme derselben von dem Atom im zweiten Fall unermesslich geringer seyn als im Fall eine Anzahl solcher Atome gruppirt sind und ein System ausmachen. So geschieht es, daß Wasserstoff und Stickstoff, wenn sie zusammengemengt sind, einen kleinen Effect geben, dagegen

einen ungeheuer großen, wenn sie *chemisch verbunden* sind. Sauerstoff und Wasserstoff, im elektrolytischen Verhältniß mit einander gemengt, üben kaum eine merkliche Wirkung aus, äußern dagegen eine sehr kräftige, wenn sie zu Wasserdampf chemisch verbunden sind. So auch Sauerstoff und Stickstoff; gemengt, wie in unserer Atmosphäre, absorbiren und strahlen sie schwach; verbunden aber zur Bildung von oscillirenden Systemen, wie in Salpetergas, sind ihre Kräfte ungeheuer verstärkt. Reine atmosphärische Luft von 5 Zoll Spannung übt wahrscheinlich keine größere Absorption als die einem Fünftel Grad entsprechende aus, während Salpetergas von derselben Spannung eine Absorption entsprechend 51 solcher Grade hervorbringt. Folglich ist bei dieser Spannung die Absorption durch Salpetergas ungefähr 250 Mal größer als die durch Luft. Keine Thatsache in der Chemie thut, meiner Meinung nach, so überzeugend dar, daß die Luft ein *Gemenge* und keine Verbindung ist, als die eben angeführte. In ähnlicher Weise ist die Absorption durch Kohlenoxyd von dieser Spannung beinahe das 100fache von der durch Sauerstoff allein; die durch Kohlensäure das 100 bis 150fache von der durch Sauerstoff, und die durch ölbildendes Gas von dieser Spannung das 1000fache von der durch Wasserstoff, seinem Bestandtheil. Selbst diese zuletzt erwähnte ungeheure Wirkung wird weit übertroffen durch die der Dämpfe mehrerer flüchtiger Flüssigkeiten, in welchen die Gruppierung der Atome, wie man weiß, den höchsten Grad von Complication erreicht.

Ich habe mich bisher auf die Betrachtung beschränkt, daß die zusammengesetzten Moleculé querweise (*broad sides*) durch den Aether gehen, die einfachen Atome, mit welchen wir operirten, aber nicht; daß in Folge dieser Verschiedenheit der Aether zu Wellen (*billows*) anschwellen muß, wenn die ersteren sich bewegen, während er bloß in Furchen (*ripples*) erzittert, wenn die letzteren bewegt sind; daß auch zur Auffangung der Bewegung, unter sonst gleichen Umständen, die ersteren weit wirksamer seyn müssen.

Allein es bleibt noch eine andere wichtige Betrachtung übrig. Alle Gase und Dämpfe, deren Verhalten wir untersucht haben, sind durchgänglich für Licht, d. h. die Wellen des sichtbaren Spectrums gehen ohne merkliche Absorption hindurch. Daraus ist klar, daß das Absorptionsvermögen abhängt von der Periodicität der Undulationen, welche sie treffen. In diesem Punkt schließt sich die gegenwärtige Untersuchung an die Versuche von Niepce, die Vermuthungen von Ångström, die Beobachtungen von Foucault und an die wundervollen Untersuchungen von Kirchhoff und Bunsen, welche das Gebiet unserer Forschungen so unermesslich erweitert haben. Durch Kirchhoff ist bündig erwiesen worden, daß jedes Atom in speciellem Grade diejenigen Wellen absorhirt, welche synchron mit seinen eigenen Schwingungsperioden sind. Nun muß die Verknüpfung der einfachen Atome zu Gruppen, aufser daß die breiten Seiten dem Aether dargeboten werden, im Allgemeinen auch ihre Bewegung durch den Aether langsamer machen. Eine Bleikugel, an einen Faden aufgehängt und im Wasser zum Oscilliren gebracht, wird rascher schwingen als zwei oder mehrere Kugeln, welche zu einem System verknüpft sind. In ähnlicher Weise wird ein Molecül, welches durch Combination zweier oder mehrerer Atome gebildet ist, im Allgemeinen langsamer im Aether schwingen als jedes seiner Atome einzeln genommen. Die Tendenz hievon ist, die Perioden dieser zusammengesetzten Molecüle in Isochronismus mit den langsamen Undulationen der dunklen Wärme, und sie zu befähigen, solche Strahlen, wie bei unseren Versuchen gebraucht worden sind, wirksamer zu absorbiren.

Beide Umstände, der physische Charakter des Molecüles selbst und die Schwingungsperiode desselben, müssen in Erwägung gezogen werden. Sey es mir erlaubt, hier kurz die Gründe anzugeben, die mich schliessen lassen, daß die Uebereinstimmung in der Periode allein nicht hinreichend ist, eine kräftige Absorption zu bewirken; daß daneben die Molecüle so construiert seyn müssen, daß sie

*Angriffspunkte* für den Aether darbieten. Die Berührungswärme wird vom Steinsalz mit ungemeiner Leichtigkeit angenommen, allein einmal erhitzt, erfordert eine Platte von dieser Substanz eine sehr lange Zeit zum Erkalten. Diefs überraschte mich, als ich es zuerst wahrnahm, allein es erklärt sich durch die wichtigen Versuche des Hrn. Balfour Stewart, welche bewiesen haben, dafs das Ausstrahlungsvermögen des Steinsalzes außerordentlich schwach ist. Periodicität kann hier keinen Einflufs haben, denn der Aether vermag Impulse aller Perioden anzunehmen und durchzulassen, und die Thatsache, dafs Steinsalz zu seiner Erkaltung mehr Zeit verlangt als Alaun, beweist einfach, dafs die Molecüle des ersteren mit verhältnismäfsig kleinerem Widerstand durch den Aether gleiten und somit sich eine längere Zeit hindurch zu bewegen fortfahren; während die des letzteren, dem Aether breite Seiten anbietend, ihm schnell die Bewegung mittheilen, welche wir Wärme nennen. Dieses Vermögen der Steinsalzmolecüle, durch ruhenden Aether zu gleiten, mufs natürlich den bewegten Aether befähigen, um dieselben herum zu gleiten, und so kann, glaube ich, keine Coincidenz der Periode einen solchen Körper zu einem kräftigen Absorbens machen.

Manche Chemiker werden, glaube ich, geneigt seyn, die Idee von einem Atom zu verwerfen, und blofs an der von aequivalenten Mengen festhalten. Sie betrachten den Act der Verbindung als eine Art von Eindringen der einen Substanz in die andere. Allein diefs ist eine blofse Versteckung des Fundamental-Phänomens. Der Werth der Atomtheorie besteht darin, dafs sie die physische Erklärung von dem Gesetz der Aequivalente liefert. Angenommen die eine, folgt die andere, und nimmt man den Act der chemischen Verbindung, wie ihn Dalton sich dachte, so sehen wir, dafs er harmonisch stimmt mit dem davon ganz unabhängigen Begriff eines Aethers, und dafs er uns in Stand setzt, die Phänomene der Strahlung und Absorption auf die einfachsten mechanischen Grundsätze zurückzuführen.

Aehnliche Betrachtungen wie die obigen lassen sich, glaube ich, erfolgreich auf die Phänomene der Leitung anwenden. Ich habe schon ein Instrument beschrieben, welches ich beim Untersuchen der Leitung der Wärme durch Würfel von Holz und anderen Substanzen gebraucht habe. Als ich mit diesem Instrument beschäftigt war, hatte ich mir auch Würfel von verschiedenen Krystallen gemacht, und mit demselben ihr Leitungsvermögen bestimmt. Mit einer einzigen Ausnahme fand ich, daß die Leitungsfähigkeit mit der Diathermansie zunahm. Die Ausnahme bildete ein Würfel von sehr reinem Bergkrystall, welcher ein wenig besser als mein Steinsalzwürfel leitete. Der letztere besaß indess ein sehr hohes Leitvermögen. Wirklich standen bei meinen Versuchen Steinsalz, Kalkspath, Glas, Gyps und Alaun, rücksichtlich ihrer Leitungsfähigkeit, genau in der Ordnung, wie rücksichtlich der Diathermansie bei den Versuchen von Melloni. Ich habe schon Betrachtungen hinzugefügt, welche zeigen, daß die Moleküle des Steinsalzes mit Leichtigkeit durch den Aether gleiten; allein der Fall von Bewegung, welche die Moleküle dabei besitzen, muß den gegenseitigen Zusammenstoß derselben erleichtern. Ihre Bewegung, statt auf den zwischen ihnen befindlichen Aether verwendet und dadurch dem äußeren Aether mitgetheilt zu werden, wird frei von Theilchen zu Theilchen übertragen, oder, anders gesagt, wird frei geleitet. Beim Alaun andererseits kann der Aether bis zu einem gewissen Grad als Puffer wirken, welcher sich dem Zusammenstoß der Theilchen widersetzt. Wenn sich beim Alaun ein Molekül dem andern nähert, so bewirkt es eine Anschwellung des dazwischen befindlichen Fluidums und diese wird sogleich nach außen verpflanzt und geht als Leitung verloren. Diese seitliche Verschwendung hindert die Bewegung irgend tief in den Alaun einzudringen, und somit wird die Substanz das, was wir einen schlechten Leiter nennen. Ein geringes Nachdenken wird zeigen, daß genau die Qualität, welche einen Körper zu einem guten Ausstrahler macht, ihn zu einem schlechten Leiter macht. Man

wird auch sehen, daß es ganz unzulässig ist gute Leitung von *guter innerer Strahlung* abzuleiten. Sowohl nach außen, wie nach innen ist der schlechte Leiter ein guter Strahler; seine Güte als Strahler und seine Schlechtigkeit als Leiter beruhen auf der einfachen Eigenschaft, welche ihn befähigt, die Bewegung, welche er selbst besitzt, schnell auf den Aether zu übertragen.

Betrachtungen wie diese können nicht umhin, den Blick auf manche verwandte Gegenstände zu richten, namentlich auf die Frage über elektrische Leitung; allein ich habe die Speculationen für jetzt schon weit genug getrieben. Ich muß es dem Urtheile kompetenter Richter überlassen, zu entscheiden, ob sie bloße Phantasien sind oder reine Anwendungen von bereits als sicher anerkannten Grundsätzen').

- 1) Bei den obigen Betrachtungen über Leitung habe ich mich auf die von zwei zusammengesetzten Körpern gelieferte Erläuterung beschränkt; allein auch die elementaren Atome sind unter sich verschieden hinsichtlich ihres Vermögens, Bewegung vom Aether zu empfangen, und Bewegung ihm mitzutheilen. Ich könnte z. B. anführen, daß die Atome des Platins mehr Widerstand bei der Bewegung durch den Aether erleiden als die Atome des Silbers. In der That, frage ich, würde ein Platindraht, durch den ein starker Elektrizitätsstrom geht, wohl ein so dichtes weißes Licht aussenden, wenn er ein so guter Leiter wäre wie Silber?



## II. Ueber Fluorescenz der Wärme.

Diese Mittheilung betrifft eine alte Thatsache, die Melloni längst entdeckt hat. Meine Absicht ist nur darauf aufmerksam zu machen, daß meines Wissens noch Niemand der Analogie erwähnt hat, die zwischen Licht und Wärme *auch in Hinsicht auf Fluorescenz* besteht.

Wir wissen, daß die Strahlen der Sonne durch klares Eis hindurch gehen, *ohne* das Eis zu schmelzen; auch wissen wir, daß, wenn dieselben Strahlen auf einen undurchsichtigen, dunkel gefärbten Körper, z. B. auf einen Baumstamm, fallen und von diesem auf den nahe liegenden Schnee reflectirt werden, diese Stelle des Schnees *schmilzt*. Ich glaube daß diese Erscheinung eine Fluorescenz der Wärmestrahlen genannt werden kann, da diese vom Baumstamme nun ausgehenden Wärmestrahlen offenbar eine andere Wellenlänge oder eine andere Wärmefarbe haben müssen als die Strahlen, welche diese Fluorescenz in der Oberfläche der Rinde des Baumes erregen.

Fürst zu Salm-Horstmar.



### III. *Ueber die Reibung der Flüssigkeiten;* *von Oskar Emil Meyer aus Varel a. d. Jahde.*

Vorliegende Abhandlung enthält die praktischen Resultate einer theils experimentellen, theils theoretischen physikalischen Untersuchung, mit welcher ich mich seit mehreren Jahren zu Königsberg in Pr. unter der Leitung meines hochverehrten Lehrers, des Hrn. Professor Neumann, beschäftigt habe. Der mathematische Theil dieser Untersuchung, auf den sich die Berechnung der hier mitgetheilten Versuche stützt, wird gleichzeitig mit diesem experimentellen im 59. Bande des Journals für reine und angewandte Mathematik publicirt.

Wie ich bereits dort erwähnt habe, unternahm ich diese Versuche, als die philosophische Facultät der Königsberger Universität für das Jahr 1857 den Studirenden als Preisfrage die Aufgabe stellte, aus der Beobachtung der abnehmenden Schwingungen eines in einer Flüssigkeit um seine Axe oscillirenden Cylinders die Reibung dieser Flüssigkeit zu bestimmen. Die Möglichkeit, aus dieser Beobachtung die Reibung der Flüssigkeit abzuleiten beruht darauf, dafs durch die Oscillationen des Cylinders auch die ihm anhaftende dünne Flüssigkeitsschicht mit in Bewegung gesetzt wird, und dafs wiederum diese die nächstbenachbarte und mittelbar alle folgenden mit sich fortzieht. Dieses Fortziehen der Flüssigkeitsschichten, der einen durch die andre, nennt man die Reibung. Es ist demnach eine Folge der Reibung der Flüssigkeit, wenn durch diese Uebertragung eines Theiles der Geschwindigkeit des Cylinders an die auf einander folgenden Flüssigkeitsschichten die Amplituden desselben eine fortdauernde Abnahme erfahren. Die Beobachtung dieser Abnahme der Amplituden giebt daher ein Mittel zur Bestimmung der Reibung der Flüssigkeit.

Diese Verringerung der Amplituden ist um so bedeutender, je gröfser das Drehungsmoment derjenigen Kräfte

in Bezug auf die Axe des Cylinders ist, welche von den reibenden Flüssigkeitsschichten auf den Cylinder als Verzögerungen seiner Bewegung ausgeübt werden. Andererseits ist die Abnahme der Amplituden um so geringer, je größer das Trägheitsmoment des Cylinders ist. Um nun eine möglichste Schärfe der Beobachtung zu erreichen, hat man über jene beiden Größen so zu verfügen, daß eines Theils die Abnahme der Amplituden stark genug ist, um mit Sicherheit gemessen werden zu können; daß aber andern Theils die Bewegung des Cylinders lange genug andauert, daß eine längere Reihe auf einander folgender Schwingungen beobachtet werden kann. Man erreicht beides bequem dadurch, daß man dem Cylinder eine geringe Höhe giebt, also, mit andern Worten, statt desselben eine *Scheibe* anwendet. Eine solche hat den Vortheil, daß bei einem mäßigen Momente der Trägheit den Reibungskräften ein günstiger Angriff geboten wird.

So bestand die von der Facultät gestellte Aufgabe darin, eine Art von Versuchen zu wiederholen, fortzuführen und durch theoretische Betrachtungen zu erklären, welche zuerst von Coulomb <sup>1)</sup> ausgeführt worden. Coulomb ließ eine an einem verticalen Draht in ihrem Mittelpunkte horizontal aufgehängte Kreisscheibe in einer Flüssigkeit um den Draht als Axe schwingen, so daß also diese sich um ihren Mittelpunkt drehte, ohne eine absolute Ortsveränderung zu erleiden. Coulomb beobachtete die Zeit einer Schwingung und bestimmte das Verhältniß, in welchem zwei auf einander folgende Amplituden stehen. Er fand dieses Verhältniß durch die ganze Reihe der Schwingungen constant; er fand also, daß die auf einander folgenden Amplituden der Scheibe die Glieder einer geometrischen Reihe bilden. Er beobachtete ferner, daß die mit Scheiben verschiedener Größe bestimmten Werthe des logarithmischen Decrements dieser geometrischen Reihe in dem Verhältnisse der vierten Potenzen der Radien der Scheiben stehen.

1) *Mémoires de l'institut national.* Bd. 3, S. 246

Später hat Moritz <sup>1)</sup>) Beobachtungen derselben Art angestellt, ohne indess dieß letztere interessante Gesetz einer neuen Prüfung zu unterwerfen. Auch genügen seine Resultate, da er weder das Trägheitsmoment des Apparats, noch das Torsionsmoment des Drahts angiebt, nicht zur Berechnung der Reibung in absolutem Maasse.

Nach derselben Methode habe ich die in dieser Abhandlung mitgetheilten Versuche angestellt und aus denselben, wie aus Coulomb's Beobachtungen, nach der in meiner oben erwähnten theoretischen Arbeit entwickelten Rechnung die Constanten der Reibung abgeleitet. Ich reichte bereits am Ende des Jahres 1857 einen großen Theil dieser Beobachtungen mit den Grundzügen der Theorie der Königsberger Facultät ein und wurde am 18. Januar 1858 von derselben mit dem doppelten Preise belohnt. Doch unterblieb die Publication bis jetzt, weil sich mir im Fortgange der Beobachtungen ein doppelter Zweifel aufgedrungen hatte.

Zunächst fand ich, daß die anfangs von mir angewandte Gauss'sche Methode zur Bestimmung des Trägheitsmoments eines Apparats, so werthvoll sie für Apparate von großer Trägheit, wie die von Gauss benutzten Magnete, ist, auf Apparate geringer Trägheit nicht angewandt werden darf. Nach dieser Methode wird bekanntlich das Trägheitsmoment des Apparats bestimmt durch dasjenige von Gewichten, welche man in gemessenen Entfernungen von der Drehungsaxe zu beiden Seiten derselben am Apparate aufgehängt hat. Diese Methode der Bestimmung führt in allen den Fällen zu außerordentlich sicheren Resultaten, in denen die scheinbare Vermehrung, die das Trägheitsmoment durch die von den Gewichten in Bewegung gesetzte Luft erfährt, gegen das Trägheitsmoment selbst als verschwindend klein vernachlässigt werden darf. Sie veranlaßt indess sehr erhebliche Fehler bei Apparaten geringer Trägheit, wie z. B. bei dem von mir angewandten. Es dürfte daher wohl anzunehmen seyn, daß gar manche der nach dieser Methode ohne

1) Diese Annalen Bd. 70, S. 74.

Prüfung ausgeführten Bestimmungen von Trägheitsmomenten mit nicht unbeträchtlichen Fehlern behaftet sind.

Dies führte mich auf die Vermuthung, daß die Reibung der Luft nicht so gering seyn möchte, wie man in der Regel zu glauben geneigt ist. In der That überzeugte ich mich durch directe Versuche, daß die Reibung der Luft von der des Wassers bei weitem nicht so verschieden ist, wie diese von der des Oeles.

Die Feststellung dieser beiden unerwarteten Resultate hat mich so lange Zeit in Anspruch genommen, daß die Publication von Arbeiten, die auf denselben Gegenstand gerichtet waren, vor der meinigen erfolgte, obwohl dieselben später begonnen wurden.

Ehe ich die von mir ausgeführten Beobachtungen an gebe, habe ich die anderen Methoden zu erwähnen, welche bis jetzt zur Messung derselben Molekularkräfte benutzt worden sind.

Eine Modification der Coulomb'schen Methode haben Helmholtz und v. Piotrowski<sup>1)</sup> angewandt. Ihre Resultate wurden in einer Doppel-Abhandlung am 12. April 1860 der Wiener Akademie vorgelegt. Die von ihnen gemachte Aenderung der Methode bestand darin, daß sie die von Coulomb benutzte Scheibe durch eine Hohlkugel ersetzten, in deren Innerem sich die untersuchte Flüssigkeit befand. Diese Methode hat vor der Coulomb'schen den Vorzug, daß die theoretische Berechnung des Versuchs strenger als bei jener durchführbar ist, dagegen die Nachtheile, daß eine Controle der Rechnung durch die Beobachtung, wie der Beobachtungen durch einander kaum ausführbar ist, und daß die numerische Berechnung der Constanten aus den beobachteten Zahlen nicht wenig umständlich ist. Eine Vergleichung der von v. Piotrowski erhaltenen Resultate mit den meinigen findet sich am Schlusse dieser Abhandlung.

Die zweite Methode zur Bestimmung der Reibung einer Flüssigkeit beruht auf der Beobachtung der Geschwindig-

1) Sitzungsberichte der k. k. Akademie, April 1860.

keit, mit welcher dieselbe durch ein enges cylindrisches Rohr von bedeutender Länge aus einem Gefäße ausströmt. Die Formel, welche die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Reibung der Flüssigkeit ausdrückt, ist unter dem Namen des Poiseuille'schen Gesetzes bekannt. Dieses Gesetz wiesen unabhängig von einander Poiseuille<sup>1)</sup> und G. Hagen<sup>2)</sup> auf dem Wege der Beobachtung nach. Seitdem ist dasselbe mehrfach aus theoretischen Betrachtungen abgeleitet worden. Unter diesen Herleitungen zeichnet sich die von Neumann gegebene und durch H. Jacobson veröffentlichte<sup>3)</sup> theils durch Einfachheit, theils durch Vollständigkeit so vortheilhaft aus, daß ich alle übrigen, die ich in meiner theoretischen Abhandlung aufgezählt habe, hier nicht noch einmal zu erwähnen brauche. In einer dieser Untersuchungen, der von Hagenbach<sup>4)</sup>, wird der gewöhnlichen Form jenes Gesetzes noch eine Correction hinzugefügt. Dieselbe beruht, um statt der dort gebrauchten technischen die physikalische Ausdruckweise anzuwenden, auf einer Berechnung des Verlustes an lebendiger Kraft, welcher beim Eintritte der Flüssigkeit in das enge Rohr stattfindet, aus einer recht plausibelen Hypothese.

Diese Methode, die Reibung einer Flüssigkeit aus der Geschwindigkeit ihrer Strömung durch enge cylindrische Röhren zu bestimmen, empfiehlt sich in hohem Grade sowohl durch die Leichtigkeit und Schnelligkeit der Ausführung eines Versuchs, als auch durch die Einfachheit der mathematischen Analyse des Vorgangs. Indefs ist dieser letztere Vorzug nur illusorisch, da bei diesem Versuche mancherlei Nebenumstände auftreten, die wir mathematisch bestimmen zu können noch weit entfernt sind. Ich brauche

- 1) *Mémoires de savants étrangers*, t. IX, 1846. *Annales de chimie et de physique*; 3. sér. VII u. XXI; diese Annalen Bd. 58.
- 2) Abhandlungen der Berliner Akademie 1854. Diese Annalen Bd. 46.
- 3) Reichert's und du Bois-Reymond's Archiv für Anatomie und Physiologie 1860; und Bericht über die Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Königsberg 1860.
- 4) In einer Abhandlung im 109. Bande dieser Annalen (1860), welche bereits im 99. Bd. (1856) von VViedemann angekündigt wurde.

hier nur an den von Hagen beobachteten Einfluss der capillaren Oberfläche des Strahles zu erinnern, sowie an die bemerkenswerthen Aenderungen des Drucks, die, wie H. Jacobson gefunden hat, beim Eintritte der Flüssigkeit in das Rohr stattfinden. Es ist ferner noch keineswegs aufgeklärt, weshalb das Poiseuille'sche Gesetz nur dann gilt, wenn die Dimensionen des Strömungsrohrs gewisse Gränzwerte nicht überschreiten. Man kann daher zweifeln, ob bei den bis jetzt angestellten Beobachtungen wirklich die Bedingungen erfüllt waren, unter denen die mathematische Theorie möglichst streng richtig ist. Man muss sich demnach vollständig zufrieden gestellt fühlen, wenn diejenigen Zahlenwerthe der Reibung, die aus der Beobachtung der Strömung in Röhren abgeleitet sind, nicht mehr als um den zwölften Theil<sup>1)</sup> ihres ganzen Werths von denjenigen abweichen, die aus Coulombs und meinen Versuchen berechnet sind.

Ein weiteres Eingehen in die Literatur des Gegenstandes erscheint überflüssig, da Hagenbach's bereits erwähnte Abhandlung eine sorgfältige Zusammenstellung der auf denselben bezüglichen Experimental-Untersuchungen enthält. Hinsichtlich der theoretischen Literatur begnüge ich mich, auf meine theoretische Abhandlung in Crelle's, jetzt Borchardt's Journal zu verweisen.

Hier bleibt mir nur noch übrig, Hrn. Prof. Neumann nochmals meinen herzlichsten Dank auszusprechen für seine überaus freundliche Unterstützung mit mathematischen, wie mit experimentellen Hilfsmitteln.

## I.

### Einiges zur Theorie der Coulomb'schen Methode.

#### §. 1.

Die Analyse des Vorganges bei dem nach der Coulomb'schen Methode ausgeführten Versuchen, die ich in

- 1) In Jacobson's neuester Publication in dem Bericht der Königsberger Naturforscher-Versammlung findet sich ein hierauf bezüglicher Druckfehler neben einem solchen in der Schreibung meines Namens. Es muss dort auf der 4. Seite statt  $\frac{1}{2}$  gelesen werden  $\frac{1}{17}$ .

meiner theoretischen Abhandlung im mathematischen Gewande durchgeführt habe, läßt sich auch ohne Benutzung des mächtigen Hilfsmittels, das die Anwendung der Mathematik gewährt, erläutern. Ich werde versuchen, hier durch concrete Vorstellungen eine Anschauung von den Operationen zu geben, die ich dort in Zahl und Zeichen ausgeführt habe.

Bewegt sich eine horizontale kreisrunde Scheibe in der angegebenen Weise in einer Flüssigkeit, dreht sie sich also in derselben um ihren Mittelpunkt, ohne eine absolute Ortsveränderung zu erfahren: so wird diese Drehung auf die Flüssigkeit, falls diese, wenn auch nur in geringem Grade an der Scheibe haftet, zunächst den unmittelbaren Einfluß haben, daß die an der oberen und unteren Fläche der Scheibe liegenden dünnen Flüssigkeitsschichten dieser Bewegung folgen. Ob diese Bewegung der adhärirenden Schichten dieselbe oder eine geringere Größe hat, als die der Scheibe, hängt von der Adhäsion zwischen der Flüssigkeit und dem Stoffe der Scheibe ab. Adhärirt die Flüssigkeit vollkommen an der Scheibe, benetzt sie also dieselbe so sehr, daß diese auch, wenn sie aus der Flüssigkeit herausgehoben wird, noch von einer dünnen Schicht derselben bedeckt bleibt, so scheint es erlaubt anzunehmen, — und das bestätigen Versuche mit Scheiben aus verschiedenem Stoffe — daß die nächsten Flüssigkeitsschichten auch während der Bewegung so fest an der Scheibe haften, daß sie dieselbe Geschwindigkeit, wie diese selbst besitzen.

Indefs möge die Scheibe so stark benetzt werden, oder möge die Reibung, die sie von der unmittelbar benachbarten Flüssigkeit erfährt, so gering seyn, daß diese Flüssigkeitsschicht nicht die volle Geschwindigkeit annimmt: so wird sie doch jedenfalls den unmittelbar benachbarten Schichten der Flüssigkeit eine der ihrigen gleich gerichtete Bewegung ertheilen. Diese ersten Schichten werden an die ihnen folgenden einen Theil ihrer so erhaltenen Geschwindigkeit übertragen, diese zweiten an die folgenden, und so fort wird jede Flüssigkeitsschicht von der der Scheibe nächst



näheren Schicht Geschwindigkeit erhalten und einen Theil an die nächst folgende abgeben. Diese Uebertragung der Geschwindigkeit wird sich bis an die Gränze der Flüssigkeit, wenn diese nahe genug ist, erstrecken; und wenn diese sehr weit entfernt ist, bis zu einer Flüssigkeitsschicht, die der Scheibe so fern ist, daß die Differenz der erhaltenen und abgegebenen Geschwindigkeit, keine merkliche Bewegung mehr hervorruft.

Es wird also durch die drehende Bewegung der horizontalen Scheibe die Flüssigkeit in einen solchen Zustand versetzt werden, daß alle über und unter der Scheibe befindlichen horizontalen Schichten derselben gegen einander eine Drehung erfahren haben. Im Innern einer horizontalen Schicht aber haben die Theilchen ihre relative Lage gegen einander beibehalten. Eine Ausnahme findet nur bei den Theilchen statt, welche nahezu über oder unter dem äußeren Rande der Scheibe liegen, deren Bewegung ich weiter unten untersuchen werde. Abgesehen von diesen befindet sich die über und unter der Scheibe liegende Flüssigkeit in jedem Momente der Bewegung in einem Zustande, der dem eines an seinen beiden Enden eingespannten Drahtes vollkommen analog ist, wenn sein mittlerer Querschnitt durch eine äußere Kraft aus seiner Ruhelage gedreht wird. Der Unterschied zwischen dem Zustande des Drahtes und dem der gleichsam tardirten Flüssigkeit besteht nur darin, daß die Querschnitte des Drahtes nach dem Aufhören der äußeren tardirenden Kraft in ihre alte Gleichgewichtslage zurückkehren, daß dagegen die Schichten der Flüssigkeit nach dem Aufhören der Drehung der Scheibe sich ein neues dem alten ähnliches Gleichgewicht suchen.

Nicht so einfach verhält es sich mit der Bewegung der Theilchen der Flüssigkeit, welche nahezu über oder unter dem Rande der Scheibe liegen. Diese verlieren zugleich Geschwindigkeit durch die Reibung an den noch weiter von der Drehungsaxe entfernten Flüssigkeitsschichten. Indefs sieht man ein, daß auch hier in ähnlicher Weise von jeder Schicht zur nächstfolgenden ein Theil ihrer Geschwindigkeit übertragen



wird, so daß bei diesen entfernteren Theilchen der Flüssigkeit ebenfalls die Geschwindigkeit mit wachsender Entfernung des Theilchens von der Scheibe abnimmt und in einiger Entfernung ganz verschwindet.

Daß die Sache sich in der That so verhält, kann man leicht durch einen directen Versuch einsehen. Bringt man die horizontale Scheibe des Coulomb'schen Apparats möglichst nahe unter die Oberfläche einer Flüssigkeit, auf der leichte Körperchen schwimmen, und versetzt sie durch Drehung des Drahts, an welchem sie hängt, in seinem oberen Befestigungspunkt in Schwingungen, so bemerkt man, daß alle die Körperchen, die über der Fläche der Scheibe schwimmen, den regelmäßigen Schwingungen der Scheibe folgen, ohne aber eine relative Verschiebung gegen einander zu erfahren. Sie betheiligen sich an der oscillirenden Bewegung, wie wenn sie durch die Oberfläche des Wassers zu einer festen Scheibe vereinigt wären. Dagegen bleiben alle Körperchen, deren Entfernung von der Drehungsaxe größer ist als der Radius der Scheibe, in vollkommener Ruhe. Zwischen diesen ruhenden und den in der Mitte gleichmäßig oscillirenden Körperchen zeigt sich über dem Rande der Scheibe eine schmale Zone, auf der die schwimmenden Körperchen sehr verschiedene Bewegung haben. Auf der geringen Breite dieser Zone — bei Wasser betrug dieselbe bei meinen Versuchen nur etwa 3 bis 4 Linien — nimmt die Winkelgeschwindigkeit sehr rasch mit wachsender Entfernung von der Mitte von dem in der centralen Zone stattfindenden Werthe bis auf Null ab.

Am regelmäsigsten zeigt sich dieß Verhalten, wenn man auf der Oberfläche der Flüssigkeit kleine kreisrunde Papierschnitzelchen von der Größe eines starken Nadelknopfs schwimmen läßt. Dieselben haben vor andern kleinen Körperchen den Vorzug, daß die Beugung, die um sie herum die Oberfläche erleidet, nach allen Seiten dieselbe ist, so daß aus den an der Oberfläche sich äußernden Capillartätskräften keine Störung der regelmäßigen Bewegung entstehen kann. Ordnet man solche Papierschnitzel in einer

geraden Linie oder legt sie so auf die Oberfläche der Flüssigkeit, daß sie die Ecken regelmässiger Figuren bilden, so werden, auch wenn das Centrum derselben nicht in die Drehungsaxe des Apparats fällt, die gebildeten Configurationen nicht durch die Oscillation in unregelmässige verwandelt, ausser wenn sie über dem Rande der Scheibe liegen. In diesem Falle wird die Regelmässigkeit sofort zerstört.

Indem man die Bewegung der auf der Oberfläche schwimmenden Körper mit der der Scheibe vergleicht, bemerkt man zunächst, daß eine Oscillation der Körperchen immer später beginnt, als die der Scheibe. Diefs ist eine nothwendige Folge der obigen Erörterungen. Denn es bedarf eines Theils einer gewissen Zeit, die von der Scheibe abgegebene Geschwindigkeit bis an die Oberfläche zu übertragen; andern Theils ist eine längere Zeit vonnöthen, daß die von der Scheibe seit Beginn einer Oscillation abgegebene Geschwindigkeit die noch von der vorhergehenden der Flüssigkeit anhaftende entgegengesetzt gerichtete Bewegung zerstöre.

Man bemerkt ferner bei dieser Vergleichung der Geschwindigkeiten der Oberfläche der Flüssigkeiten und der Scheibe, daß die erstere bei weitem geringer ist als die letztere, und daß sie um so geringer ist, je weiter die Scheibe von der Oberfläche entfernt ist. Mit dem Wachsen dieser Entfernung der Scheibe von der Oberfläche nimmt das Verhältniß der Geschwindigkeit der Oberfläche zu der der Scheibe sehr rasch ab, so rasch, daß z. B. bei Wasser kaum noch eine Bewegung der Oberfläche wahrgenommen wird, wenn eine Scheibe von etwa 5 Zoll Durchmesser nur einen halben Zoll tief unter derselben Amplituden von etwa  $90^\circ$  beschreibt.

Diese Erfahrung, sowie die Bemerkung, daß die Zone, in der auf der Oberfläche die Winkelgeschwindigkeit variiert, so sehr schmal ist, beweisen, daß durch die Reibung des Wassers Geschwindigkeit nur auf eine geringe Strecke übertragen wird, und, da sich die Bewegung um so weiter ausdehnen muß, je stärker die Reibung der einzelnen Schich-

ten an einander ist, daß das Wasser eine geringe Reibung besitzt. Aehnlich verhalten sich mit wenigen Ausnahmen die übrigen Flüssigkeiten.

Wegen dieser Eigenschaft ist es gestattet, in der Rechnung statt des beschriebenen wirklich existirenden Verhaltens einen Zustand zu substituiren, der sehr wenig von dem wahren verschieden ist. Die beabsichtigte Annäherung setzt nur voraus, daß die Scheibe so dünn sey, daß sie für's erste als unendlich dünn angesehen werden könne, daß ihr Radius dagegen eine beträchtliche Größe besitze. Unter dieser doppelten Voraussetzung darf man annehmen, daß in jeder horizontalen Schicht der Flüssigkeit die Bewegung so beschaffen sey, daß alle diejenigen in ihr liegenden Theilchen, deren Entfernung von der Drehungsaxe kleiner ist als der Radius der Scheibe, dieselbe, nur von dem Abstände der Schicht von der Scheibe abhängende, Winkelgeschwindigkeit besitzen, während alle in größerer Entfernung befindlichen Theilchen in Ruhe bleiben. Es wird damit statt der in Wirklichkeit stattfindenden raschen Abnahme der Winkelgeschwindigkeit an den Stellen der Horizontalschicht, welche über dem äußeren Rande der Scheibe liegen, eine vollständige Discontinuität vorausgesetzt; oder es wird diejenige Reibung, welche der vertical über oder unter der Scheibe liegende Theil einer horizontalen Flüssigkeitsschicht an seinem äußeren Rande von der weiter von der Drehungsaxe entfernten Flüssigkeit derselben Schicht erfährt, vernachlässigt gegen diejenige Reibung, welche derselbe centrale Kreistheil der Schicht von der unmittelbar unter und über ihm liegenden Flüssigkeit erleidet. Diese Vernachlässigung ist um so eher erlaubt, je größer der Radius dieser kreisförmigen Schicht, d. h. der Radius der Scheibe ist. Denn je größer dieser Radius ist, einen um so geringeren Theil der ganzen Kreisfläche einer Schicht wird diejenige Zone am äußeren Rande bilden, in der die Winkelgeschwindigkeit variirt. Die absolute Breite dieser Zone ist ferner nach dem obigen um so kleiner, je geringer die Reibung der Flüssigkeit ist. Man wird demnach mit Hülfe dieser

Annäherung die Geschwindigkeit der Flüssigkeit und, indem man aus diesem angenäherten Werthe der Geschwindigkeit die Verzögerung ableitet, welche die Scheibe erleidet, auch diese um so richtiger bestimmen, je größer der Radius der Scheibe und je geringer die Reibung der Flüssigkeit ist. Berechnet man dann aus dem beobachteten Werthe dieser Verzögerung die Reibung der Flüssigkeiten, indem man die auf diese Weise gefundene angenäherte Formel zu Grunde legt, so wird der gefundene Werth der Reibung dem wahren Werthe um so näher kommen, je größer der Radius der zur Beobachtung benutzten Scheibe war und je kleiner die Reibung selber ist. Der so aus der Beobachtung abgeleitete Werth derselben wird aber immer nur einen sehr geringen Fehler enthalten, wenn nur der Radius der Scheibe sehr groß ist im Verhältniß zu der Breite der Zone, in der auf einer Horizontalschicht der Flüssigkeit die Winkelgeschwindigkeit veränderlich ist, oder, was dasselbe ist, im Verhältniß zu der Entfernung, bis in welche sich die Bewegung in die Flüssigkeit ausbreitet.

Der Grad der Annäherung an die Wahrheit, der bei dieser Vernachlässigung erreicht wird, tritt vielleicht deutlicher hervor durch Vergleichung derjenigen Flüssigkeitsmassen, welche im Innern des durch den Rand der Scheibe gelegten geraden Cylinders durch die Reibung in Bewegung gesetzt werden, mit denjenigen, welche außerhalb dieser Cylinderfläche gelegen in Bewegung gerathen. Die an diese äußeren Massen übertragene Geschwindigkeit wird gegen die an die inneren Massen abgegebene vernachlässigt. Diese Vernachlässigung ist erlaubt, wenn die Massen außerhalb gegen die innerhalb gelegenen vernachlässigt werden dürfen. Letztere sind proportional der Entfernung, bis in die sich die Bewegung fortpflanzt, und dem Quadrate des Radius der Scheibe, erstere dem Radius selbst und dem Quadrate jener Entfernung. Sie können also gegen jene vernachlässigt werden, wenn diese Entfernung gegen den Radius vernachlässigt werden darf; der gemachte Fehler wird mit dem Verhältniß dieser Entfernung zum Radius wachsen.

Der Fehler, der einem auf diesem angenäherten Wege gefundenen Werthe der Reibung einer Flüssigkeit anhaftet, ist, da in der theoretischen Betrachtung ein Theil der Reibung vernachlässigt wird, der mit in die Beobachtung eingeht, sicher der Art, daß der berechnete Werth etwas größer als der wahre ist. Doch ist, wie aus den unten mitgetheilten Beobachtungen selbst hervorgeht, diese Vergrößerung nicht bedeutend.

Mit Hülfe der erwähnten Annäherung wäre es nun leicht, die Geschwindigkeit jeder horizontalen Schicht der Flüssigkeit aus der der Scheibe zu bestimmen und damit die Verringerung der Geschwindigkeit der Scheibe selbst, wenn das Gesetz bekannt wäre, nach welchem von zwei mit verschiedener Geschwindigkeit neben einander bewegten Flüssigkeitsschichten die rascher bewegte der langsameren Geschwindigkeit mittheilt. Dieses Fundamentalgesetz der Reibung kann nur durch die Beobachtung gefunden werden, und zwar nur so, daß man eine Hypothese über die Form jenes unbekannten Gesetzes der Theorie zu Grunde legt, aus dieser Hypothese den Erfolg eines Experiments voraus berechnet und das Resultat dieser Rechnung mit dem wirklich angestellten Versuche vergleicht.

Als Hypothese führe ich die schon öfter, zuerst von Newton <sup>1)</sup> benutzte Voraussetzung ein, daß die Reibung, welche zwischen zwei in gleicher Richtung bewegten Flüssigkeitsschichten ausgeübt wird, *proportional dem Unterschiede ihrer Geschwindigkeiten und proportional der Berührungsfläche der beiden Schichten* sey. Ich nehme also an, daß sie *unabhängig von dem absoluten Werthe der Geschwindigkeiten und unabhängig vom Drucke* sey, der in den Schichten stattfindet. Sind die Geschwindigkeiten nicht gleich gerichtet, so gilt dieß Gesetz von den gleich gerichteten Componenten der Geschwindigkeiten nach drei auf einander rechtwinkligen Richtungen. Dieses Gesetz, mit dem auch die Resultate der Beobachtungen, welche über

1) *Principia mathematica philosophiae naturalis; Lib. II, sect. IX. 1687.*

die Strömung durch cylindrische Röhren angestellt sind, übereinstimmen, ist durch meine nach der Coulomb'schen Methode angestellten Beobachtungen bestätigt worden. Diese Bestätigung erstreckt sich indess nicht auf die Unabhängigkeit der Reibung vom Drucke, da bei jener Methode eine Aenderung des Druckes nicht wohl ausführbar ist.

Gehören die beiden Flüssigkeitsschichten verschiedenen Flüssigkeitsschichten an, so ist die Anwendung dieses Gesetzes ohne Schwierigkeiten.

Sind  $v_1$  und  $v_2$  gleich gerichtete Componenten der Geschwindigkeiten der beiden oberflächlichen Schichten der Flüssigkeiten, so erleidet die Schicht, deren Geschwindigkeit  $v_1$  ist, von der zweiten auf der Einheit der Berührungsfläche eine Reibung, welche gleich der bewegenden Kraft

$$E(v_2 - v_1)$$

ist. Auf die zweite Schicht wird dagegen von der ersten vermöge der Reibung auf der Einheit der Berührungsfläche die bewegende Kraft

$$E(v_1 - v_2)$$

ausgeübt. Die hierin vorkommende Gröfse  $E$  hängt nach der Hypothese nur von dem Stoff der Flüssigkeiten, deren gegenseitige Reibung sie repräsentirt, und der Temperatur ab. Man nennt diese Constante passend die *Constante der äufseren oder gegenseitigen Reibung* der beiden Flüssigkeiten. Sie besitzt die einfache Bedeutung, dafs sie, dividirt durch die Dichtigkeit der langsamer bewegten Flüssigkeit, die Geschwindigkeit darstellt, welche auf der Einheit der Gränzfläche zweier Flüssigkeiten von der rascher auf die langsamer bewegte in der Zeiteinheit übertragen wird, wenn der Unterschied der Geschwindigkeiten die Einheit ist; oder dafs sie, dividirt durch die Dichtigkeit der rascher bewegten, die Verzögerung angiebt, die diese unter den genannten Umständen von der langsameren in der Zeiteinheit erleidet.

Ganz ebenso verhält es sich mit der Reibung, die ein fester Körper von einer Flüssigkeit erfährt oder umgekehrt eine Flüssigkeit von einem festen Körper.

Das Gesetz erscheint dagegen in einer andern Form bei der Reibung, die zwei benachbarte Schichten desselben homogenen Mediums auf einander ausüben. Die zwischen diesen bestehende Differenz der Geschwindigkeiten ist unendlich klein. Man darf hieraus indeß nicht schließen, daß die zwischen ihnen stattfindende Reibung, weil sie dieser Differenz proportional sey, ebenfalls verschwindend klein seyn müsse. In der That ergibt die Erfahrung das Gegentheil. Der Fehler dieses Schlusses wird sofort klar, wenn man auf die Reibung zwischen zwei heterogenen Flüssigkeiten zurückgeht. Ist die Differenz der Geschwindigkeiten  $v_1$  und  $v_2$  der beiden Flüssigkeiten an ihrer Gränzfläche sehr klein, so darf man hieraus nicht schließen, daß die von einer Flüssigkeit auf die andre ausgeübte Reibung ebenfalls sehr klein seyn müsse. Vielmehr wird gerade, wenn die Reibungsconstante  $E$  sehr groß ist, die Geschwindigkeit beider Flüssigkeiten nahe gleich werden müssen; so daß unter Umständen gerade daraus, daß die Differenz beider Geschwindigkeiten klein ist, geschlossen werden darf, daß die Reibungsconstante sehr groß ist. So ist man gezwungen anzunehmen, daß die unendlich kleine Differenz der Geschwindigkeiten zweier benachbarter Schichten einer und derselben Flüssigkeit mit einer unendlich großen Constanten multiplicirt werden müsse, wenn aus derselben die von den Schichten auf einander ausgeübte Reibung erhalten werden soll; oder daß diese Differenz der Geschwindigkeiten, dividirt durch den unendlich kleinen Abstand der Schichten und multiplicirt mit einer endlichen Constante den Ausdruck der Reibung der Schichten gegen einander liefert. *Die Reibung im Innern eines homogenen flüssigen Mediums hängt also nicht von dem Differentiale der Geschwindigkeit, sondern von dem Differentialquotienten derselben nach der Normale der Ebene ab, auf der die Reibung ausgeübt wird.* Bezeichnet man diese Normale mit  $x$ , die Geschwindigkeit mit  $v$  und durch  $\eta$  eine endliche Constante, so ist

$$\eta \frac{dv}{dx}$$



die Kraft, welche die nach der positiven Seite der Normale hin gelegene Schicht auf die nach der negativen Seite derselben liegende auf der Einheit der Berührungsfläche in der Zeiteinheit in Folge der Reibung ausübt;

$$-\eta \frac{dv}{dx}$$

dagegen ist die von der letzteren auf die erstere ausgeübte Gegenwirkung.

Diese neue Constante  $\eta$ , welche ebenfalls nur von der Natur der Flüssigkeit und ihrer Temperatur abhängt, kann man im Gegensatze zur Constante der äußeren Reibung  $E$  als *Constante der inneren Reibung* bezeichnen. Diese beiden Namen finden ihre Rechtfertigung in den Benennungen der ihnen vollständig analogen beiden Constanten, von denen die Fortpflanzung der Wärme durch die leitenden Körper abhängt. Da indess die Constante  $\eta$  ein weit größeres Interesse besitzt, als die Constante  $E$ , so werde ich  $\eta$  gewöhnlich kurzweg als *Reibungsconstante* oder als *Reibungscoefficienten* bezeichnen<sup>1)</sup>.

Die Bedeutung dieser neuen Constante läßt sich durch folgende Vorstellung leicht anschaulich machen. Ueber einer horizontalen Ebene bewege sich Flüssigkeit, deren Höhe gleich der Längeneinheit sey. Die Bewegung sey in stationären Zustand eingetreten und sey so beschaffen, daß alle Theilchen derselben horizontalen Schicht dieselbe Geschwindigkeit besitzen. Dann ist eine nothwendige Folge, daß die Geschwindigkeit eine lineare Function der Höhe über dem Grunde der Flüssigkeit sey. Denn bei diesem Zustande der Bewegung erfährt jede Schicht auf ihren beiden Seiten gleiche, entgegengesetzt gerichtete Reibung, so daß keine Aenderung der Geschwindigkeit eintreten kann. Bestimme ich noch, daß die unterste Schicht der Flüssigkeit fest am Boden hafte, daß dagegen die oberste eine Ge-

1) Wiedemann und Hagenbach (diese Annalen Bd. 99 und 105) belegen dieselbe Constante mit dem Namen »Zähigkeitsconstante.« Die Einführung des Ausdrucks »Zähigkeit« statt des älteren »Reibung«, den bereits Newton gebraucht, scheint mir keinerlei Vortheil zu bieten



schwindigkeit besitze, vermöge deren sie sich in der Zeiteinheit um die Längeneinheit bewege, so ist die Reibung, welche zwischen zwei beliebigen Schichten ausgeübt wird, gleich der Reibungsconstante. Im wesentlichen stimmt diese Definition mit der von Hagenbach gegebenen überein, nach der die Reibungsconstante diejenige Kraft ist, welche nöthig ist, eine horizontale Flüssigkeitsschicht gegen eine andre um die Entfernung zweier Moleküle zu verschieben.

Nach dieser allgemeinen Untersuchung kehre ich zur Theorie der Coulomb'schen Versuche zurück. Mit Hülfe der aufgestellten Hypothese ist es nicht schwer, die Bewegung irgend einer über oder unter der Scheibe durch dieselbe in Schwingungen gerathenen Schicht der Flüssigkeit durch diejenige der Scheibe auszudrücken. Diese Bewegung der Scheibe ist darauf aus der gewöhnlichen Differentialgleichung, welche die Bewegung eines an einem elastischen Drahte aufgehängten und um denselben oscillirenden Körpers bestimmt, abzuleiten, nachdem zu derselben noch das Drehungsmoment der an der Oberfläche der Scheibe wirksamen Reibungskräfte hinzugefügt worden ist.

Macht man die Voraussetzungen, daß die Flüssigkeit an der Oberfläche der Scheibe so fest hafte, daß keine Gleitung stattfinde, daß ferner die Flüssigkeit so große Ausdehnung habe, daß die Bewegung der Scheibe sich nicht bis zu ihren Gränzen ausbreite, und daß endlich die Scheibe und Flüssigkeit zu Anfang des Versuchs in Ruhe waren und die Bewegung nur durch eine anfängliche Ablenkung der Scheibe aus ihrer Gleichgewichtslage hervorgerufen wurde: so gelangt man auf dem angedeuteten Wege zu folgenden Formeln, welche den bereits im allgemeinen angedeuteten Erfolg eines Versuchs vollständig darstellen. Nach den erforderlichen Reductionen und nachdem man die erlaubten Annäherungen hat eintreten lassen, findet man als Ausdruck der Winkelgeschwindigkeit, vermöge welcher ein Flüssigkeitstheilchen um die Drehungsaxe oscillirt,

$$\psi = \sqrt{\frac{\tau}{M}} \Phi \sin(2abt - ax \sqrt{\frac{\rho}{\eta}}) e^{-bx \sqrt{\frac{\rho}{\eta}}} e^{-(a^2 - b^2)t} \quad (1)$$

ferner für die Winkelgeschwindigkeit der Scheibe

$$\psi_1 = \sqrt{\frac{\tau}{M}} \Phi \sin(2abt) e^{-(a^2 - b^2)t} \quad (2)$$

und für ihre gleichzeitige Entfernung aus ihrer Gleichgewichtslage

$$\varphi_1 = \Phi \cos(2abt) e^{-(a^2 - b^2)t} \quad (3)$$

Diese Formeln gelten indess nur, wenn seit dem Anfange des Versuchs eine so lange Zeit verstrichen ist, daß sich eine gewisse Regelmäßigkeit in der Bewegung herstellt hat.

In den Formeln bezeichnet  $\Phi$  die Ablenkung der Scheibe aus ihrer Gleichgewichtslage zu Anfang des Versuchs, durch welche die Schwingungen hervorgerufen wurden,  $M$  das Trägheitsmoment der Scheibe mit den mit ihr verbundenen Theilen des Apparats in Bezug auf die Drehungsaxe,  $\tau$  das Torsionsmoment des Drahts, an dem sie aufgehängt ist,  $\eta$  die Reibungsconstante der Flüssigkeit,  $\rho$  ihre Dichtigkeit,  $x$  die senkrechte Entfernung eines Flüssigkeitstheilchens von der Scheibe und  $t$  die seit dem Anfange des Versuchs verstrichene Zeit. Die außerdem in den Formeln vorkommenden Größen  $a$  und  $b$  hängen von einer Wurzel einer gewissen biquadratischen Gleichung ab. In der Form einer Entwicklung nach den aufsteigenden Potenzen der kleinen Größe  $\sqrt{\eta}$  nehmen sie die Form

$$\left. \begin{aligned} a &= \sqrt{\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{\tau}{M}} \left( 1 - \frac{3}{2}x^2 + x^3 - \frac{15}{32}x^4 + \dots \right) \\ b &= \sqrt{\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{\tau}{M}} \left( 1 - x + \frac{3}{4}x^2 - \frac{15}{32}x^4 + \dots \right) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

an. Hier ist zur Abkürzung gesetzt

$$x = \frac{\pi \rho R^4}{4M} \sqrt{\frac{2\eta}{\rho}} \sqrt{\frac{M}{\tau}} \quad (5)$$

und es bezeichnet  $R$  den Radius der Scheibe. Es ist demnach

$$2ab = \sqrt{\frac{\tau}{M}} \left( 1 - x + \frac{7}{2}x^3 - 5x^4 + \dots \right) \quad (6)$$

$$a^2 - b^2 = \sqrt{\frac{\tau}{M}} \left( x - 4x^2 + \frac{7}{2}x^3 + \dots \right)$$

Die Formeln (1) bis (3) zeigen, daß wie die Scheibe, so auch die Flüssigkeit sich in regelmäßigen Oscillationen bewegt. Die Dauer einer solchen Schwingung ist bei beiden dieselbe und zwar ist sie

$$T = \frac{\pi}{2ab} = \pi \sqrt{\frac{M}{\tau}} \left( 1 + x + x^2 - \frac{3}{4}x^3 + \dots \right) \quad (7)$$

Die Schwingungsdauer der Scheibe ist demnach in der Flüssigkeit größer als im Vacuum, in dem sie den Werth

$$T_0 = \pi \sqrt{\frac{M}{\tau}} \quad . . . . . \quad (8)$$

hat. Diese Vermehrung der Schwingungszeit der Scheibe liefert schon ein, wenn auch nicht sehr sicheres Mittel zur Bestimmung von  $\eta$ . Man hat nämlich

$$\frac{T - T_0}{T_0} = \mathfrak{I} = x + x^2 - \frac{3}{4}x + \dots \quad (9)$$

und durch Umkehrung der Reihe

$$x = \frac{\pi \rho R^4}{4M} \sqrt{\frac{2\eta}{\rho}} \sqrt{\frac{M}{\tau}} = \mathfrak{I} - \mathfrak{I}^2 + \mathfrak{I}^3 - \mathfrak{I}^4 + \dots \quad (10)$$

Indefs liefert diese Methode keine sehr sicheren Resultate, da einmal die Differenz  $T - T_0$  nicht so scharf bestimmt werden kann, wie es zu wünschen wäre, und da ferner beide Größen  $T$  und  $T_0$  nicht unbeträchtlichen Schwankungen unterworfen sind.

Der Anfang einer Oscillation tritt nach Gleichung (1) in jeder Schicht der Flüssigkeit später ein als bei der Scheibe, und zwar um so später, je weiter diese Schicht von der Scheibe entfernt ist. Ferner wird, wegen des Factors  $\sqrt{\frac{\rho}{\eta}}$

diese Verzögerung der Bewegung der Flüssigkeit gegen die der Scheibe um so bedeutender, je kleiner  $\eta$  ist.

Aber nicht allein bleibt die Bewegung der Flüssigkeit der Zeit nach hinter der der Scheibe zurück, sondern sie ist auch geringer als diese; und zwar ist sie um so geringer, je weiter das bewegte Theilchen von der Scheibe entfernt ist, sie nimmt mit wachsendem  $x$  in geometrischer Progression, proportional einer Exponentialgröße ab. Da im Exponenten der Factor  $\sqrt{\frac{e}{\eta}}$  enthalten ist, so nimmt diese Exponentialgröße, also auch  $\psi$  mit wachsendem  $x$  um so rascher ab, je kleiner  $\eta$  ist; d. h. je geringer die Reibung der Flüssigkeit ist, um so weniger weit breitet sich in derselben die durch die Scheibe verursachte Bewegung aus; je größer die Reibung ist, um so weiter erstreckt sich diese Bewegung.

Mit wachsender Zeit nimmt die Geschwindigkeit der Flüssigkeit wie der Scheibe ab und zwar beide nach demselben Gesetze, da sie derselben Exponentialgröße proportional sind. In derselben Weise verringert sich die Ablenkung  $\varphi_1$  des Apparats aus der Gleichgewichtslage. Die Maximalwerthe dieser Ablenkung, die auf einander folgenden Amplituden der Scheibe bilden also die Glieder einer abnehmenden geometrischen Reihe. Das logarithmische Decrement dieser Reihe, das die Abnahme der Glieder bestimmt, ist in natürlichen Logarithmen

$$\varepsilon = (a^2 - b^2) T = \frac{a^2 - b^2}{2ab} = \pi x [1 - x + \frac{3}{4}x^2 - x^3 + \dots] \quad (11).$$

Diese Formel bestätigt das von Coulomb gefundene Gesetz, daß die mit verschiedenen Scheiben beobachteten Werthe des logarithmischen Decrements in dem Verhältnisse der vierten Potenzen der Radien der Scheiben stehen, als ein mit großer Annäherung gültiges. Denn da  $x$  proportional  $R^4$  ist, so ist mit Vernachlässigung dieser kleinen Größe  $x$  gegen 1 auch das logarithmische Decrement  $\varepsilon$  proportional  $R^4$ . Strenger erhält man statt dieses von Cou-

lomb experimentell gefundenen Gesetzes durch Umkehrung der Reihe

$$z = \frac{\pi \rho R^4}{4M} \sqrt{\frac{2\eta}{\rho}} \sqrt{\frac{M}{\tau}} = \frac{\varepsilon}{\pi} \left[ 1 + \frac{\varepsilon}{\pi} + \frac{5}{4} \left( \frac{\varepsilon}{\pi} \right)^2 + \frac{9}{4} \left( \frac{\varepsilon}{\pi} \right)^3 + \dots \right] \quad (12).$$

Genauer ist also die in dieser Gleichung zur rechten Hand stehende Function des logarithmischen Decrements der vierten Potenz des Radius der Scheibe proportional.

Diese Formel kann mit Vortheil zu einer Controle der Theorie und ihrer Voraussetzungen verwandt werden, insbesondere zur Entscheidung darüber, ob der Radius der Scheibe die zur sicheren Bestimmung der Reibungsconstante einer Flüssigkeit erforderliche Gröfse hat. Es ist nämlich nach den Formeln (12) und (8) die Gröfse

$$\sqrt{\frac{\pi \rho \eta}{8}} = \frac{M}{R^4 \sqrt{T_0}} \frac{\varepsilon}{\pi} \left[ 1 + \frac{\varepsilon}{\pi} + \frac{5}{4} \left( \frac{\varepsilon}{\pi} \right)^2 + \frac{9}{4} \left( \frac{\varepsilon}{\pi} \right)^3 + \dots \right] = \text{Const.} \quad (13)$$

unabhängig von den Dimensionen der angewandten Scheibe. Diese Formel kann zugleich zu einer sicheren Bestimmung von  $\eta$  verwandt werden, und ich habe sie in der That der Berechnung der im nachfolgenden mitgetheilten Beobachtungen zu Grunde gelegt.

Durch Verbindung der Formeln (10) und (12) erhält man noch die merkwürdige Relation

$$\mathfrak{I} \left[ 1 - \mathfrak{I} + \mathfrak{I}^2 - \mathfrak{I}^3 + \dots \right] = \frac{\varepsilon}{\pi} \left[ 1 + \frac{\varepsilon}{\pi} + \frac{5}{4} \left( \frac{\varepsilon}{\pi} \right)^2 + \frac{9}{4} \left( \frac{\varepsilon}{\pi} \right)^3 + \dots \right] \quad (14)$$

oder in erster Annäherung

$$\mathfrak{I} = \frac{T - T_0}{T_0} = \frac{\varepsilon}{\pi} \quad \dots \quad (15)$$

eine Formel, welche ebenfalls zur Controle der Theorie benutzt werden kann.

Ehe ich indess diese Formeln auf die Beobachtung anwenden darf, sind an denselben noch zwei Verbesserungen vorzunehmen.

Zunächst enthält die soeben im Auszuge mitgetheilte Theorie des Versuchs die nicht erfüllte Voraussetzung, daß die Scheibe unendlich dünn sey. Es ist indess leicht, den durch diese Voraussetzung entstandenen Fehler zu bestimmen und aus den Formeln fortzuschaffen. Ich habe in meiner theoretischen Abhandlung durch eine einfache Rechnung nachgewiesen, daß man den Einfluß des Randes der Scheibe, soweit es bei den sonst möglichen Beobachtungsfehlern nöthig ist, berücksichtigt, wenn man in allen angegebenen Formeln statt  $R^4$  schreibt  $R^4 + 2R^3\delta$ , wo  $\delta$  die Dicke der Scheibe bedeutet. Daß auf diese Weise der Reibung am Rande der Scheibe genügende Rechnung getragen ist, sieht man schon ein, wenn man dieselbe auf die Weise berücksichtigt, daß man in der Rechnung den Radius um die halbe Dicke vergrößert. Diese Annäherung ist immer erlaubt, wenn die Dicke sehr gering ist. Man hat dann  $(R + \frac{\delta}{2})^4$  statt  $R^4$  zu schreiben oder mit Vernachlässigung von  $\delta^2$  gegen  $R^2$  hat man  $R^4 + 2R^3\delta$  statt  $R^4$  zu setzen, was mit dem obigen übereinstimmt.

Eine zweite Verbesserung der angegebenen Formeln besteht in folgendem. Das Experiment zeigt, daß auch in der Luft die Schwingungen des Apparats abnehmen, ebenfalls mit großer Annäherung nach dem Gesetz einer geometrischen Progression, aber weit langsamer als in einer tropfbaren Flüssigkeit. Diese Annahme rührt theils von der Reibung der Luft an der Scheibe und den übrigen Theilen des Apparats her, theils von einem Widerstande, der der Bewegung im Innern des Aufhängungsdrahts geboten wird, also ebenfalls einer Art Reibung. Ueber den Effect der ersten Ursache, der Luftreibung kann kein Zweifel entstehen; es gelten für diesen die für die Reibung tropfbarer Flüssigkeiten entwickelten Gleichungen. Denn daß die im vorstehenden angestellten Betrachtungen nicht auch für Gase gültig bleiben sollten, kann nur dann zweifelhaft erscheinen, wenn in Folge der Bewegung Verdichtungen und Verdünnungen im Gase eintreten. Solche Aenderungen der Dichtigkeit können bei dem in Rede stehenden Experimente

nur in Folge der Centrifugalkraft eintreten. Indefs können bei der geringen Geschwindigkeit, die der Apparat besitzt und also auch der Luft ertheilt, diese sicher nicht bedeutend seyn. Man ist also berechtigt, dieselben zu vernachlässigen und die obigen Formeln als auch für gasförmige Flüssigkeiten gültig anzusehen.

Die zweite Ursache, die Reibung im Innern des Drahts, läßt sich nicht mit derselben Sicherheit in Rechnung ziehen. Man könnte die Hypothese machen, daß der Widerstand, der vom Drahte herrührt, der Winkelgeschwindigkeit des Apparats proportional sey. Man hat unter dieser Voraussetzung zu der Differentialgleichung, die die Bewegung der Scheibe bestimmt und welche nach meiner theoretischen Abhandlung in Crelle's Journal die Form

$$M \frac{d^2 \varphi_1}{dt^2} = -\tau \varphi_1 + \pi \eta R^4 \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \right)_{x=0}$$

hat, noch ein Glied von der Form  $-\alpha \frac{\partial \varphi_1}{\partial t}$  hinzuzufügen, wo  $\alpha$  eine Constante ist. Man erhält also die Gleichung

$$M \frac{d^2 \varphi_1}{dt^2} = -\tau \varphi_1 - \alpha \frac{d \varphi_1}{dt} + \pi \eta R^4 \left( \frac{\partial \psi}{\partial x} \right)_{x=0}$$

Indem man diese Gleichung auf dieselbe Weise behandelt, wie es mit ihrer einfacheren Form in der theoretischen Abhandlung geschehen ist, überzeugt man sich, daß in der ganzen Rechnung nichts wesentlich geändert wird, als die Bedeutung der Constanten  $a$  und  $b$ . Zur Bestimmung derselben erhält man die Gleichung 4 ten Grades.

$$0 = (a + bi)^4 + i \frac{\pi R^4}{M} V \eta \rho (a + bi)^3 - \frac{\alpha}{M} (a + bi)^2 + \frac{\tau}{M}$$

in welcher

$$i = \sqrt{-1}$$

gesetzt ist. Löse ich diese Gleichung auf, so erhalte ich die früher angegebenen Werthe von  $a$  und  $b$ , in denen nur  $\frac{\tau}{M}$  durch  $\frac{\tau}{M} - \left( \frac{\alpha}{2M} \right)^2$  ersetzt ist und zu denen noch

neue nach aufsteigenden Potenzen von  $\frac{\alpha}{M}$  fortschreitende Glieder hinzutreten. Vernachlässige ich das Quadrat dieser Gröfse in den mit  $\sqrt{\eta}$  multiplicirten Gliedern, so erhalte ich statt der früheren Formeln

$$T = \frac{\pi}{\sqrt{\frac{\tau}{M} - \left(\frac{\alpha}{2M}\right)^2}} [1 + x + x^2 - \dots] \quad (16)$$

$$T_0 = \frac{\pi}{\sqrt{\frac{\tau}{M} - \left(\frac{\alpha}{2M}\right)^2}} \quad (17)$$

$$\varepsilon = \pi \left\{ \frac{\frac{\alpha}{2M}}{\sqrt{\frac{\tau}{M} - \left(\frac{\alpha}{2M}\right)^2}} + x \left(1 - x + \frac{3}{4}x^2 - \dots\right) \right\} \quad (18).$$

Zu denselben tritt noch als neue Gröfse das logarithmische Decrement der Amplituden im luftleeren Raume hinzu

$$\varepsilon_0 = \pi \frac{\frac{\alpha}{2M}}{\sqrt{\frac{\tau}{M} - \left(\frac{\alpha}{2M}\right)^2}} \quad (19).$$

Zu demselben Resultate gelange ich, wenn ich von der Hypothese ausgehe, dafs die Reibung im Drahte von denselben Gesetzen abhängt, wie die der Flüssigkeiten. Diese Hypothese, die schon wegen der Analogie sehr viel für sich hat, läfst sich noch durch eine einfache Betrachtung ableiten, die ich an die Differentialgleichungen der Elasticität knüpfe. Die Differentialgleichungen enthalten bekanntlich die Voraussetzung, dafs die relativen Verrückungen zweier benachbarter Theilchen als unendlich klein anzusehen seyen oder, was auf dasselbe hinauskommt, dafs die Theilchen sich nur so weit aus ihrer Gleichgewichtslage entfernen, dafs sie nach dem Aufhören der äufseren Kräfte in diese zurückkehren, nicht aber in eine neue eintreten. Es fragt sich ob diefs der Fall ist. Bewegen sich die Theilchen des elastischen Körpers so weit, dafs sie nach dem Aufhören der äufseren Kräfte, durch die die Verschiebung hervorgerufen wurde, in eine neue Gleichgewichtslage ein-



treten, so werden die Formeln, durch welche man die Componenten des elastischen Drucks als Functionen der relativen Verrückungen auszudrücken pflegt, nur dann noch gültig seyn, wenn man unter den Verrückungen die Entfernungen aus der neuen durch die Bewegung entstandenen Gleichgewichtslage versteht. Statt dieser Verrückungen sollen in die Formeln die Verschiebungen aus der ursprünglichen Gleichgewichtslage eingeführt werden. Da man aber nicht das Gesetz kennt, nach welchem diese beiden Arten von Verrückungen von einander abhängen, so kann man die Hypothese machen, dafs die Componenten der Verrückungen aus der ursprünglichen Gleichgewichtslage, genommen nach drei auf einander rechtwinkligen Richtungen, um Längen, welche den Componenten der Geschwindigkeit proportional sind, gröfser seyen als die Componenten der Verrückungen aus der neuen Gleichgewichtslage. Die für die Componenten des elastischen Drucks aufgestellten Formeln erhalten also nach dieser Hypothese ihre Gültigkeit wieder, wenn jeder Componente der Verrückung eine Länge hinzugefügt wird, welche der Componente der Geschwindigkeit nach derselben Richtung proportional ist. Dieselbe Aenderung wäre darnach mit den elastischen Gleichungen vorzunehmen, aber mit der Vorsicht, dafs nur den Gliedern, welche partielle Differentialquotienten nach den Coordinaten enthalten, diese neuen Glieder hinzuzufügen sind.

Man findet so z. B. für den Torsionswinkel  $\varphi$  eines elastischen Drahtes die Differentialgleichung

$$D \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = \frac{2}{3} \lambda \left\{ \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left( \varphi + \beta \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right) + \frac{\partial}{r \partial r} \left( \frac{\partial}{r \partial r} \left[ r^2 \left( \varphi + \beta \frac{\partial \varphi}{\partial t} \right) \right] \right) \right\}.$$

In derselben bedeutet  $D$  die Dichtigkeit,  $\lambda$  den Elasticitätscoefficienten des Drahts,  $\beta$  eine neue Constante,  $x$  die Entfernung eines Punktes des Drahts von dem unteren Querschnitt desselben,  $r$  die Entfernung von der Axe, endlich  $t$  die Zeit. Setze ich hierin

$$\frac{2}{3}\beta\lambda = H$$

und nenne  $H$  den Reibungscoefficienten des Stoffes des Drahts, so erhält die Gleichung dieselbe Form

$$D \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = \frac{2}{3}\lambda \left[ \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial r} \cdot \frac{\partial(r^2 \varphi)}{r \partial r} \right] + H \frac{\partial}{\partial t} \left[ \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial r} \cdot \frac{\partial(r^2 \varphi)}{r \partial r} \right]$$

die sie erhalten haben würde, wenn ich die zuerst erwähnte Hypothese, daß die Reibung im Innern des Drahts denselben Gesetzen gehorche, wie die Reibung im Innern einer Flüssigkeit, benutzt hätte.

Ist der Draht sehr dünn, so darf ich annehmen, daß sich ein Querschnitt über dem andern dreht, ohne daß im Innern eines jeden Verschiebungen stattfinden. Ich darf also  $\varphi$  als unabhängig von  $r$  ansehen und erhalte

$$D \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = \frac{2}{3}\lambda \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + H \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t \cdot \partial x^2}.$$

Diese Gleichung integriere ich für den Fall, daß der am Draht aufgehängte Apparat im luftleeren Raume, also ohne andre Reibung, als die des Drahtes schwingt. Seine Bewegung wird dann bestimmt durch die Differentialgleichung

$$M \frac{d^2 \varphi}{dt^2} = \frac{\pi}{2} r^4 \left[ \frac{2}{3}\lambda \frac{\partial \varphi}{\partial x} + H \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t \cdot \partial x} \right]_{x=0}$$

in der  $r$  den Halbmesser des Drahts bezeichnet. Außerdem sind die Gränzbedingungen zu erfüllen, daß

$$\text{für } x=0 \quad \varphi = \varphi_1$$

$$\text{für } x=l \quad \varphi = 0$$

sey, wenn  $l$  die Länge des Drahts ist.

Der ersten Differentialgleichung genügt als particuläres Integral

$$\varphi = C \frac{\sinh h(l-x)}{\sinh hl} e^{-mt}$$

worin  $C$  und  $m$  unbestimmte Constanten sind und zur Abkürzung

$$h = m \sqrt{\frac{D}{mH - \frac{2}{3}\lambda}}$$

geschrieben ist. Dieser Ausdruck erfüllt zugleich die zweite Gränzbedingung. Durch die erste wird

$$\varphi_1 = C \cdot e^{-mt}$$

Setze ich die beiden gefundenen Functionen in die zweite Differentialgleichung, so erhalte ich die Gleichung

$$\operatorname{ctg} hl = \frac{2M}{\pi D r^4} h$$

aus der  $h$  und damit  $m$  zu bestimmen ist. Diese transcendente Gleichung hat keine imaginären, aber ein unendliches System von reellen Wurzeln  $h$ . Dagegen sind die zugehörigen Werthe von  $m$  zum Theil complex-imaginär; denn es ist

$$m = \frac{H}{2D} h^2 \pm i \sqrt{\frac{2}{3} \frac{\lambda}{D} h^2 - \left(\frac{H}{2D} h^2\right)^2} \quad i = \sqrt{-1}$$

und hier ist die Wurzelgröfse für kleine  $h$  immer reell, da die Constante  $\lambda$  außerordentlich grofs ist.

Indem man alle positiven Wurzeln  $h$  aufsucht, erhält man ein unendliches System von particulären Integralen, deren Summe den vollen Werth von  $\varphi$  ausmacht. Für die Beobachtung ist unter ihnen dasjenige das interessanteste, welches von der Wurzel  $h$  abhängt, für welche der reelle Theil des zugehörigen  $m$  den kleinsten Werth annimmt. Denn mit wachsendem  $t$  wird dieses am langsamsten abnehmen, also für grofse Werthe von  $t$  so gut wie allein die Function  $\varphi$  bestimmen. Diefs gesuchte  $h$  ist aber wegen des obigen Werths von  $m$  der kleinste Werth von  $h$ .

Um diesen aufzufinden, setze ich unter der Voraussetzung, dafs er sehr klein sey, in erster Annäherung

$$\operatorname{ctg} hl = \frac{1}{hl}.$$

Ich erhalte also

$$\frac{1}{hl} = \frac{2M}{\pi D r^4} h$$

und

$$h^2 = \frac{\pi D r^4}{2Ml}$$

ein Werth, der wegen des Factors  $r^4$  in der That sehr klein ist. Das gesuchte  $m$  wird demnach

$$m = \frac{\pi H r^4}{4 M l} \pm i \sqrt{\frac{\pi \lambda r^4}{5 M l} - \left(\frac{\pi H r^4}{4 M l}\right)^2}.$$

Setze ich diesen Werth von  $m$  in den für  $\varphi_1$  gefundenen Ausdruck, so zeigt es sich, daß der Apparat Pendelschwingungen machen muß, deren Schwingungsdauer  $T_0$  durch die Gleichung

$$\frac{\pi^2}{T_0^2} = \frac{\pi \lambda r^4}{5 M l} - \left(\frac{\pi H r^4}{4 M l}\right)^2 \quad \dots \quad (20)$$

bestimmt ist, und daß die Amplituden der Schwingungen nach dem Gesetze einer geometrischen Reihe abnehmen müssen, deren logarithmisches Decrement

$$\varepsilon_0 = \frac{\pi H r^4}{4 M l} T_0 \quad \dots \quad (21)$$

ist. Demnach erhalte ich eine vollständige Uebereinstimmung mit Formel (17) und (19), wenn ich setze

$$\tau = \frac{\pi \lambda r^4}{5 l}$$

$$\alpha = \frac{\pi H r^4}{2 l} \quad \dots \quad (22).$$

Die erste dieser Formeln ist aus der Theorie der Elasticität bekannt, die zweite bestimmt die Widerstandsconstante  $\alpha$  eines Drahts ebenfalls als eine Art von Torsionsmoment.

Will ich von den letzten Untersuchungen über die Reibung im Draht Anwendung machen auf die in einer Flüssigkeit oder in der Luft schwingende Scheibe, so ist es wegen der Kleinheit von  $\alpha$  ausreichend, bei der ersten Annäherung stehen zu bleiben und  $\varepsilon_0$  in Formel (21) einfach zu  $\varepsilon$  in Formel (11) zu addiren, sowie den aus Formel (20) erhaltenen Werth von  $T_0$  mit dem von  $x$  abhängenden Factor der Gleichung (7) zu multipliciren. Ich erhalte also auch auf diesem Wege die Formeln (16) bis (19).

Wende ich diese verbesserten Formeln statt der ursprünglichen an, so werden dadurch die Gleichungen (9) u. (10) nicht geändert; dagegen ist in den Gleichungen (11) bis (15)

überall  $\varepsilon - \varepsilon_0$  statt  $\varepsilon$  zu schreiben. Ich erhalte somit folgende Formeln, die durch den Versuch zu prüfen sind.

$$\sqrt{\frac{\pi \rho \eta}{8}} = \frac{M}{(R^4 + 2R^3 d) \sqrt{T_0}} \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\pi} \left[ 1 + \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\pi} + \frac{5}{4} \left( \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\pi} \right)^2 + \dots \right]$$

$$= \text{Const.} \quad (23)$$

$$\mathfrak{Z} [1 - \mathfrak{Z} + \mathfrak{Z}^2 - \dots] = \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\pi} \left[ 1 + \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\pi} + \frac{5}{4} \left( \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\pi} \right)^2 + \dots \right] \quad (24)$$

wo

$$\mathfrak{Z} = \frac{T - T_0}{T_0}$$

gesetzt ist.

In diesen Formeln beziehen sich allerdings  $T_0$  und  $\varepsilon_0$  auf den luftleeren Raum. Aber ich begehe keinen merkbaren Fehler, wenn ich die in der Luft beobachteten Werthe dafür substituiren. Denn dadurch wird nichts geändert, als dafs an die Stelle von  $\sqrt{\eta \rho}$  die Differenz

$$\sqrt{\eta \rho} - \sqrt{\eta_0 \rho_0}$$

tritt, in der  $\eta_0$  und  $\rho_0$  Reibungscoefficienten und Dichtigkeit der Luft bezeichnen. Diese Differenz darf man aber unbedenklich gleich  $\sqrt{\eta \rho}$  selbst setzen.

Finde ich die obigen Gesetze (Formel (23) und (24)) durch das Experiment bestätigt, so ist damit der Beweis geliefert, dafs die einzige Prämisse der Theorie, die Hypothese nämlich, dafs die Reibung der Flüssigkeiten dem Unterschiede der Geschwindigkeiten der reibenden Schichten proportional sey, in der Natur erfüllt ist.

Zu ganz ähnlichen Formeln gelangt man, wenn man eine Gleitung der Flüssigkeit an der Scheibe annimmt, sowie wenn man die Flüssigkeit über und unter der Scheibe als verschieden voraussetzt. Es ändert sich dadurch nur die Bedeutung der Gröfsen  $a$  und  $b$ . Diese allgemeineren Berechnungen sind von Interesse wegen eines Experimentes, welches die Bestimmung der gegenseitigen Reibungsconstante zweier Flüssigkeiten zum Zweck hat.

Bringt man die Scheibe des Coulomb'schen Apparats dicht unter oder über die gemeinschaftliche Gränzfläche zweier Flüssigkeiten, die sich nicht mischen, und zwar so, daß sie sich innerhalb der einen Flüssigkeit befindet, so wird, wenn sie in Schwingungen versetzt worden ist, ihre Bewegung durch eine doppelte Reibung vermindert werden. Auf der einen Seite der Scheibe wirkt die innere Reibung der sie umgebenden Flüssigkeit, auf der andern die Reibung, die diese Flüssigkeit von der andern erleidet. Von der Reibung, welche in der dünnen, zwischen der Scheibe und der gemeinschaftlichen Gränzfläche liegenden Flüssigkeitsschicht stattfindet, kann ihrer Kleinheit wegen abgesehen werden, und es darf, wenn die Scheibe benetzt wird, angenommen werden, daß jene dünne Schicht dieselbe Geschwindigkeit besitzt wie die Scheibe, also gleichsam einen Theil ihrer Masse bildet. Die Theorie dieses Experimentes fällt also mit der eines andern Versuchs zusammen. Bei diesem befindet sich die Scheibe *in* der Gränze zweier Flüssigkeiten, von denen die eine sie benetzt, während in der andern eine Gleitung an der Oberfläche stattfindet. Die Theorie dieses Versuches habe ich in meiner theoretischen Abhandlung entwickelt und die Formeln angegeben, welche zur Berechnung der Constante der äußeren Reibung aus den beobachteten Zahlen dienen.

Der Versuch ist vortheilhaft auf folgende Weise anzustellen. Man beobachtet zunächst die Amplituden der Scheibe, wenn sie unmittelbar unter der freien Oberfläche einer der beiden Flüssigkeiten schwingt und bestimmt das logarithmische Decrement, von dem die Abnahme der Amplituden in diesem Falle abhängt. Ist nun die andre Flüssigkeit die leichtere, so gießt man darauf dieselbe über die erstere, so daß die Scheibe sich jetzt in derselben Tiefe unter der gemeinschaftlichen Oberfläche der beiden Flüssigkeiten befindet, in der sie unter der freien war. Man versetzt sie dann wieder in Schwingungen und beobachtet das logarithmische Decrement ihrer Amplituden. Dieses wird größer seyn als das erstbeobachtete. Die Differenz

beider Decremente bestimmt auf sehr einfache Weise die Reibung der Flüssigkeiten gegen einander. Aus dieser Differenz verschwindet zugleich die im Innern des Aufhängungsdrahts stattfindende Reibung, sowie die Reibung der Luft an den außerhalb der Flüssigkeit schwingenden Theilen des Apparats.

Außerdem läßt sich das Experiment so ausführen, daß die Scheibe in der leichteren Flüssigkeit schwingt. Nachdem beide Flüssigkeiten über einander geschüttet sind, taucht man die Scheibe in die obere ein und beobachtet ihre Schwingungen sowohl unmittelbar unter der freien Oberfläche der oberen Flüssigkeit als über der gemeinschaftlichen beider Flüssigkeiten. Es ist bei dieser Anordnung des Versuchs nur nothwendig, die Entfernung der Scheibe von den Gränzflächen zu messen, damit dieselbe beide Male gleich sey. Von beiden Anordnungen des Versuchs wird man diejenige vorziehen, bei der die Differenz der beiden logarithmischen Decremente am größten ausfällt.

Aus meiner theoretischen Abhandlung setze ich die Bedeutung der logarithmischen Decremente hierher. Schwingt die Scheibe unter der freien Oberfläche, so ist das logarithmische Decrement der Amplituden

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 + \pi x_1 [1 - x_1 + \frac{3}{2} x_1^2 - x_1^3 + \dots] \quad (25)$$

wo  $x_1$  die Hälfte des früheren  $x$  (Formel (5)), also

$$x_1 = \frac{\pi \varrho R^4}{4M} \sqrt{\frac{\eta}{2\varrho}} \sqrt{\frac{M}{\tau}} \quad (26)$$

ist. Dagegen ist das logarithmische Decrement der Amplituden der an der gemeinschaftlichen Oberfläche der Flüssigkeiten ausgeführten Schwingungen

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon &= \varepsilon' + \frac{\beta}{\gamma^2} E && + \frac{1}{2} \left( \frac{\beta}{\gamma^2} \right)^3 E^3 + \dots \\ &- \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{\beta^2}{\gamma^3} E V \eta \varrho + \frac{1}{2} \frac{\beta^3}{\gamma^4} E \eta \varrho + \dots \\ &+ \frac{1}{8} \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{\beta}{\gamma} \right)^3 E^3 V \eta \varrho + \dots \\ &- \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\beta}{\gamma^3} E \xi && + \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{\beta^2}{\gamma^4} E^2 \xi + \dots \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

wenn zur Abkürzung bezeichnet wird

$$\gamma^4 = \frac{\tau}{M}; \quad \beta = \frac{\pi R^4}{4M}; \quad \xi = \frac{E}{V\eta\varrho'}$$

und  $E$  die gesuchte Constante der gegenseitigen Reibung,  $\eta'$  und  $\varrho'$  die Constante der inneren Reibung und die Dichtigkeit der zweiten Flüssigkeit sind. Man erhält so in der Differenz

$$\varepsilon - \varepsilon' = \frac{\beta}{\gamma^3} E \left[ \begin{aligned} &1 + \frac{1}{2} \frac{\beta^2}{\gamma^4} E^2 + \dots \\ &- \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{\beta}{\gamma} V\eta\varrho' + \frac{1}{2} \left( \frac{\beta}{\gamma} \right)^2 \eta\varrho' + \dots \\ &+ \frac{1}{8} \frac{1}{V^2} \frac{\beta^2}{\gamma} E V\eta\varrho' + \dots \\ &- \frac{1}{V^2} \frac{1}{\gamma} \xi + \frac{1}{2\sqrt{2}} \frac{\beta}{\gamma^3} E\xi + \dots \end{aligned} \right] \quad (28)$$

ein bequemes Mittel, die Constante  $E$  durch successive Annäherung zu berechnen, wenn  $\eta$ ,  $\varrho$ ,  $\eta'$ ,  $\varrho'$  durch vorgängige Beobachtungen bestimmt sind. Es ist aber zu bemerken, daß die obigen Reihenentwicklungen nicht immer convergiren.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)



#### IV. Ueber musikalische Temperatur; von H. Helmholtz.

(Ein in Heidelberg gehaltener Vortrag.)

Jede Durtonleiter enthält in sich die Töne dreier Dur-  
accorde; C dur z. B. der drei Accorde

F a C, C e G, G h D.

Sollen diese Accorde rein klingen, so müssen die großen Terzen das Verhältniß der Schwingungszahlen 4 : 5, und die Quinten das Verhältniß 2 : 3 haben; innerhalb der Gränzen einer Tonart ist auch kein Hinderniß, sie so zu stimmen. Wenn man aber in eine andere Tonart übergehen will, z. B. G dur, so giebt der neu hinzutretende Accord D, fis, A eine Quinte A, welche nicht mehr gleich dem ersten a der Terz von F ist. Wenn wir die Schwingungszahl von F gleich 1 setzten, ist a, die große Terz von F  $= \frac{5}{4}$  und A die Quinte von D  $= \frac{8}{6} \frac{1}{4}$ . Die beiden Werthe von A stehen im Verhältniß

$$a : A = 80 : 81.$$

Das Bedürfniß der Tastaturinstrumente hat die Musiker verleitet, statt dieser beiden Töne einen einzigen setzen zu wollen, wobei nothwendig eins beider Intervalle oder beide falsch werden müssen. Die Griechen, welche, wie es scheint, nur einstimmig oder in Octaven einhergehend ihre Musik ausführten, beobachteten richtig, daß ein Fehler in der Fortschreitung von einer Quinte viel auffallender sey, als in der Fortschreitung von einer Terz, und hielten also die Quinten rein, indem sie die *Pythagoräische Terz* 64 : 81 als Norm festsetzten.

Wenn man aber sich das auch gefallen läßt, und weiter modulirt in Quinten fortschreitend von A nach E, H, Fis, Cis, Gis, Dis, Ais, so kommt man zuletzt auf Eis, welches beinahe, aber nicht ganz mit dem F zusammenfällt, von dem man ausgegangen ist. Es ist nämlich höher im Verhältniß 531441 : 524288, oder abgekürzt mittelst Kettenbrüchen,

im Verhältniß 74 : 73. Um nun im Interesse der Tastatur-Instrumente die beiden Töne E<sub>is</sub> und F vereinigen zu können, mußten wieder eine oder mehrere Quinten unrein gemacht werden. Es ergab sich als das Beste, den Fehler unter alle gleichmäÙig zu vertheilen, indem man alle Quinten etwas zu klein macht. Die Abweichung der Quinten in diesem jetzt allgemein herrschenden Stimmungssystem ist nun in der That ausserordentlich klein, indem die reine zur temperirten Quinte sich wie 886 : 885 verhält. Dabei verringert sich denn auch der Fehler in der Terz etwas, indem er von  $\frac{81}{80}$  auf  $\frac{127}{126}$  sinkt.

Die neuere Musik ist nun entschieden harmonisch, und für diesen Fall ist die Voraussetzung nicht richtig, daß Fehler der Terzen weniger schädlich sind, als Fehler der Quinten. Das Widrige falsch gestimmter Intervalle entsteht vornehmlich durch die Schwebungen ihrer Combinationstöne und harmonischen Obertöne. Die Schwingungszahl der stärksten Combinationstöne ist gleich der Differenz der Schwingungszahlen der primären Töne. Im reinen Duraccord

$$64 : 80 : 96$$

geben beide Terzen den Combinationston 16, die zweite Unteroctave des Grundtons. Aber im Pythagoräischen Accord

$$64 : 81 : 96$$

geben sie die Combinationstöne 17 und 15, welche bezüglich einen halben Ton höher und tiefer sind, als der richtige Combinationston, miteinander 2 Schwebungen machen in der Zeit, wo der Grundton des Accordes 64 Schwingungen macht. Ist dieser c, mit 256 Schwingungen, so ist die Zahl der Schwebungen der Combinationstöne 8 in der Sekunde, was ein entschiedenes Knarren des Tons giebt. Außerdem klingen jene beiden Combinationstöne, sobald man auf sie aufmerksam wird, abscheulich zur Harmonie.

Nun sind nicht alle Musikinstrumente gleich empfindlich gegen Dissonanzen. Singstimmen sind gar nicht an eine Temperatur gebunden, auf den Streichinstrumenten sind es nur die Töne der leeren Saiten. Hier kann also ein fein ge-

über Musiker den grösseren Härten ausweichen. Das Clavier ist wenig empfindlich gegen Dissonanzen, weil seine Töne zu kurz verhallen, und die Orgel ist wegen der constanten Stärke ihrer Töne zu rauschender Musik mit gehäuften Dissonanzen mehr geeignet, als für ausdrucksvolle von weichem Wohlklange. Aus diesen Gründen konnten sich die zur künstlerischen Musik am besten geeigneten Instrumente mit den Nachtheilen der temperirten Stimmung ziemlich abfinden. Ausserdem werden die Schwebungen, wenn sie nicht sehr schnell sind, wenig fühlbar in schnell bewegter Musik, wenn die Dauer der meisten Töne kürzer ist, als die Dauer der Schwebungen.

Deutlich fühlbar werden die Mängel der Stimmung bei allen langsam sich bewegendem aushaltenden Tönen, und desto mehr, je kräftiger diese sind. Chöre von Blasinstrumenten sind deshalb für die vollendet künstlerische Musik fast gar nicht anwendbar. Besonders auffallend sind nun die Nachtheile auch in der gegenwärtig sich sehr verbreitenden Physharmonica, um so mehr, als die Combinationstöne an diesem Instrumente wegen seiner besonderen Construction etwas stärker sind, als an anderen. Hier ist der Unterschied rein gestimmter und temperirter Accorde so gross, dass letztere nach ersteren wie Dissonanzen klingen.

Will man also reine Harmonien haben, so bleibt nichts übrig, als jedem Tone der Scala zwei verschiedene Werthe zu geben, je nachdem er Terz oder Quint beziehlich Grundton eines Duraccordes ist, welche Werthe im Verhältniss 80 : 81 stehen. Ich bezeichne im Folgenden die höheren Töne mit grossen Buchstaben, die niederen mit kleinen. Berücksichtigt man nun noch, dass die oben berechnete Differenz zwischen E<sub>is</sub> und F, nämlich  $\frac{1}{73}$  nahehin gleich ist der zwischen F und f, welche  $\frac{1}{80}$  beträgt, so kann man nahehin die durch Kreuze erhöhten Töne der niederen Reihe gleich den durch b erniedrigten Tönen der oberen setzen, also cis = Des, fis = Ges u. s. w. So erhält man folgende Reihe von Duraccorden zur Verfügung:

Fes\* as Ces\* es Ges\* b Des\* f As c Es g B d  
 F a C e G h D fis A cis E gis\* Hdis\*  
 Fis ais\* Cis eis\*

Die mittleren seyen mathematisch rein, in den äußersten ist bei den mit Sternchen versehenen die erwähnte Verwechslung vorgenommen worden, welche streng genommen allerdings einen Fehler giebt, der aber verschwindend klein ist. In den betreffenden Accorden hat nämlich nur die Terz den kleinen Fehler, den in der gleichschwebenden Temperatur die Quinte hat; er beträgt  $\frac{1}{895,6}$ . Wenn man diesen

Fehler auf die verschiedenen Quinten vertheilen wollte, würde er für jede  $\frac{1}{17}$  dieser GröÙe betragen, aber diese erhöhte theoretische Genauigkeit wäre practisch illusorisch, da schon jetzt der ganze Fehler von  $\frac{1}{895,6}$  bei den Quinten an der Gränze dessen liegt, was ein geübtes musikalisches Ohr unterscheiden kann.

Für die practische Ausführung sind entweder zwei Tastaturen nöthig, wobei es dem Spieler überlassen bleibt, die Töne des Accordes passend in der einen oder anderen Reihe zu wählen, oder man sondert die Töne in 8 Gruppen

F	a	Cis	f	A	cis
C	e	as	c	E	gis
G	h	es	g	H	dis
D	fis	b	d	Fis	B

Alle Töne jeder dieser Gruppen werden durch einen besonderen Windkanal gespeist, und durch Pedale wird regulirt, daß der Wind entweder der rechten oder linken Gruppe jeder Linie zugeführt wird. Es sind nur vier Ventile nöthig zu stellen, durch vier Pedale; dadurch kann dann das Instrument für jede Tonart, welche im Laufe des Musikstückes eintritt, in richtige Stimmung gebracht werden.

V. *Ueber Widerstandsmaafse und die Abhängigkeit des Leitungswiderstandes der Metalle von der Wärme; von Dr. Werner Siemens.*

Dem von mir in diesen Annalen<sup>1)</sup> gemachten Vorschlage eines reproducirbaren Widerstandsmaafses ist von Hrn. Matthiessen<sup>2)</sup> kürzlich ein anderer gegenüber gestellt worden. Während ich vorschlug als Einheit des Widerstandes den Widerstand eines Quecksilberfadens von 1<sup>m</sup> Länge und 1<sup>mm</sup> Querschnitt bei 0° anzunehmen, schlägt Hr. Matthiessen vor die Weber'sche absolute Einheit als allgemeines Widerstandsmaafs zu benutzen, dasselbe mit dem Widerstande eines Drahtes aus einer Gold-Silber-Legirung zu vergleichen und dann durch Anfertigung von Drähten aus derselben Legirung zu reproduciren.

Der erste Theil des Vorschlages des Hrn. Matthiessen hat auf den ersten Blick Manches für sich. Bei näherer Betrachtung sprechen aber sehr überwiegende Gründe dagegen. Ein Maafs kann nur dann seinen Zweck erfüllen, wenn es so genau herzustellen ist, wie die Instrumente, denen es dienen soll, es mit anderen vergleichen zu können. Erklärt man sich gegen ein willkürlich gewähltes, durch Copirung zu vervielfältigendes Grundmaafs, wie Hr. Matthiessen es ebenfalls thut, so muß das unmittelbar herstellbare Grundmaafs nothwendig in solcher Schärfe zu reproduciren seyn, daß unsere empfindlichsten Instrumente keine Verschiedenheit wahrnehmen können.

Das ist nun leider bei der Bestimmung des absoluten Widerstandes nach der Weber'schen Methode nicht der Fall. Es ist auch nicht anzunehmen, daß die Methode sich so vervollkommen liefse, daß der obigen Anforderung auch nur annähernd genügt würde, da der Bestimmung des absoluten Widerstandes die der Messung der Stromstärke

1) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 1.

2) Pogg. Ann. Bd. 112, S. 353.

und der elektromotorischen Kraft nach absolutem Maafse vorhergehen muß, alle bei diesen schwierigen Maafsbestimmungen begangenen Fehler sich also in der Bestimmung des absoluten Widerstandes wiederfinden. Es kann wohl mit Bestimmtheit behauptet werden, daß auch die geübtesten und mit den vollkommensten Instrumenten und Localitäten ausgerüsteten Physiker nicht im Stande seyn werden, absolute Widerstandsbestimmungen zu machen, die nicht um einige Procente von einander verschieden wären! Ein Maafs, welches so wenig genau ist, würde aber nicht einmal den Anforderungen der Technik genügen. Doch selbst wenn die Möglichkeit gegeben wäre, das absolute Widerstandsmaafs in hinreichender Schärfe zu bestimmen, so würde man doch noch kein absolutes Maafs für die Leitungsfähigkeit der Körper haben, müßte also doch wieder eine Einheit des Leitungsvermögens willkürlich wählen. Dann ist es aber weit bequemer und anschaulicher das Widerstandsmaafs als den Widerstand eines prismatischen Körpers aus dem Material, welches man als Einheit der Leitungsfähigkeit angenommen hat, zu definiren. Außer diesen Gründen eignet sich das absolute Widerstandsmaafs auch noch aus dem Grunde nicht zur allgemeinen Verwendung, weil es unpraktisch klein ist, und nicht auf einer einfachen geometrischen Vorstellung beruht. So groß daher auch der Werth des absoluten Widerstandsmaafses für manche Betrachtungen und Rechnungen ist, und so wichtig es ist, den Werth jedes andern gebräuchlichen Widerstandsmaafses in absoluten Einheiten zu kennen, so muß man es doch als ganz unbrauchbar für ein allgemeines Grundmaafs des Leitungswiderstandes erklären. Hr. Matthiessen beschränkt sich übrigens auch auf die Erklärung »das absolute Widerstandsmaafs sey das beste und werde es stets bleiben« ohne Gründe für diese Behauptung anzuführen oder Zahlen anzugeben, welche seine Darstellung vermittelt der Gold-Silber-Legirung ermöglichten. Er will vorläufig nur den Beweis führen, daß Drähte, die aus der von ihm angegebenen Gold-Silber-Legirung gezogen wären, sich vorzugsweise zur genauen Reproduction von Widerstandsmaafsen und zur Anfertigung

von Widerstands-Etalons eignen. Dieser Beweis ist ihm aber nach seinen eignen Zahlenwerthen durchaus nicht gelungen. Während z. B. seine weichen Drähte No. III die Leitungsfähigkeit 14,92 (die eines harten Silberdrahtes = 100 gesetzt) geben, hatten die weichen Drähte No. VII die mittlere Leitungsfähigkeit 15,16; es bestanden also Abweichungen von mehr wie  $1\frac{1}{2}$  Proc.

Auch wenn man die am wenigsten harmonirenden Zahlen fortläßt, so erhält man doch in den meisten Fällen noch Differenzen, welche 0,01 nahe erreichen. Da nun gute Widerstandsmessapparate ohne Schwierigkeit Messungen gestatten, welche bis auf 0,0001 übereinstimmen, so folgt schon aus den eigenen Angaben des Hrn. Matthiessen, daß sein Vorschlag durchaus verfehlt ist. Selbst wenn die Leitungsfähigkeit der Legirung stets vollkommen dieselbe und die Drähte völlig cylindrisch und homogen wären, so würden sich kleine Widerstände doch nicht mit Genauigkeit vermittelt derselben herstellen lassen, da in den Berührungsstellen der Drahtenden mit den Zuleitungsdrähten immer noch variable Widerstände von wesentlicher GröÙe auftreten.

Die Einwände, welche Hr. Matthiessen gegen die Anwendung des Quecksilbers als Maafs der Leitungsfähigkeit und zur Darstellung von Widerstands-Etalons erhebt, beruhen theilweise auf der irrigen Voraussetzung, daß ich vorgeschlagen habe, die mit Quecksilber angefüllten Glasröhren als Widerstands-Etalons, welche in dauernder Benutzung bleiben sollen, zu verwenden. Das ist aber durchaus nicht der Fall. Ich habe vorgeschlagen auf die von mir beschriebene Weise Widerstands-Etalons aus Neusilberdraht herzustellen, welche den Widerstand der vorgeschlagenen Quecksilbereinheit besitzen. Neusilber eignet sich zur Anfertigung von Widerstands-Etalons jedenfalls weit besser wie die kostbare Gold-Silber-Legirung, da sein Leitungsvermögen weit geringer ist und sich noch weniger bei Temperaturschwankungen verändert. Das von Halske und mir zur Anfertigung von Widerstands-Etalons und Scalen benutzte Neusilber hat nur eine Leitungsfähigkeit von 3,22



— die des Quecksilbers = 1 gesetzt — und sein Widerstand vergrößert sich durch Erwärmung um  $1^{\circ}\text{C}$  nur um 0,000272. Der Einwand des Hr. Matthiessen, daß man das Quecksilber häufig erneuern müsse, weil es durch die eintauchenden Kupferdrähte verunreinigt würde, kann daher wohl nicht als erheblich angesehen werden, da man sich der geringen Mühe des Füllens der Spiralaröhren mit frisch gereinigtem Quecksilber dann leicht unterziehen kann, wenn man neue Etalons anfertigen oder alte controliren will. Ist man übrigens mit der von Hrn. Matthiessen als ausreichend betrachteten Genauigkeit von 1 bis 2 Proc. zufrieden, so kann man auch ohne allen Nachtheil Platin- oder Eisendrähte anstatt der kupfernen als Zuleitungen benutzen, da der Uebergangswiderstand vom Quecksilber zum festen, nicht amalgamirten, Metall nur bei Messungen von größerer Schärfe in Betracht kommt. Daß meine Methode aber wirklich ihren Zweck erfüllt, nämlich die directe Darstellung von Widerstands-Etalons bis zu jeder erforderlichen Genauigkeit gestattet, mögen die in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellten Messungen beweisen, welche zu dem Behufe mit größter Sorgfalt angestellt wurden, um die von mir in Vorschlag gebrachte Einheit des Leitungswiderstandes, nämlich die eines Quecksilberfadens von  $1^{\text{m}}$  Länge und  $1^{\text{mm}}$  Querschnitt bei  $0^{\circ}$ , möglichst genau darzustellen. Die Glasröhren wurden absichtlich von sehr verschiedenem Durchmesser gewählt und mit Quecksilber aus verschiedenen Bezugsquellen, welches auf die angegebene Weise durch Erhitzung mit englischer Schwefelsäure gereinigt war, gefüllt.



Tabelle I.

No. der Normal- röhre	$r_0$ Berechneter Wi- derstand des Normalrohrs bei 0°	$\alpha$ Ablesung des Brücken- drahtes	Temperatur		$w_0$ Beobachteter Widerstand des Spiralrohrs		
			$t$	$t_1$	$S_I$	$S_{II}$	$S_{III}$
3	555,99	161,4	13,55	14,4	2886,48	»	»
7	1917,32	399,1	15,68	15,8	2886,45	»	»
3	555,99	384,45	14,85	16,15	»	889,48	»
7	1917,32	683	15,96	16,6	»	889,36	»
3	555,99	217,5	13,0	16,2	»	»	1998,0
7	1917,32	489,7	16,22	16,7	»	»	1997,22

Die Werthe der drei letzten mit  $w_0$  überschriebenen Columnen sind berechnet nach der Formel

$$w_0 = r_0 \frac{(1000 - \alpha)[1 + \alpha(t - t_1)]}{\alpha}$$

Die Zahlen der mit  $t$  überschriebenen Columnen bezeichnen die Temperatur der geraden Normalröhren,  $t_1$  die der zu vergleichenden Spiralröhren. Beide waren stets von bewegtem Wasser umgeben. Für  $\alpha$  ist der Werth 0,001 anstatt des früher von mir angegebenen Werthes 0,00095 angenommen, wie später gerechtfertigt werden soll. Der Vergleich der gefundenen Widerstandswerthe der Spiralröhren zeigt, daß die Summe der Beobachtungsfehler nur bei dem Spiralrohr  $S_{III}$   $\frac{1}{2}$  pro mille erreicht, daß also bis zu dieser Gränze der Genauigkeit die Etalons zuverlässig sind. Sowohl die Normal- wie die Spiralröhren wurden vor dem Gebrauche mit frisch gereinigtem Quecksilber gefüllt. Es ist dies immer vortheilhaft, obschon vielfache Vergleichsversuche mich überzeugt haben, daß sowohl der oxydirende Einfluß der Luft wie die Verunreinigung des Quecksilbers durch Auflösung von Kupfer nach achttägigem Gebrauche der gefüllten Glasröhren noch ohne allen Einfluß auf den Widerstand derselben geblieben waren<sup>1)</sup>.

1) Da Hr. Matthiessen die Schwierigkeit hervorhebt, sich vollkommen reines Quecksilber in hinreichender Menge zu beschaffen, so scheint er

Ich muß hier den Vorwurf eines groben Irrthums, dessen mich Hr. Matthiessen zeihet, entschieden ab und auf denselben zurückweisen. Hr. Matthiessen sagt in der meine Arbeit behandelnden Anmerkung wörtlich: »da Spuren fremder Metalle (0,1 Proc. oder 0,2 Proc.) eine *Abnahme* in der Leitungsfähigkeit des reinen Quecksilbers verursachen, nicht wie Siemens sagt eine *Zunahme*.« Ich begreife wirklich nicht wie ein solcher, so leicht zu constatirender, qualitativer Irrthum sich hat einstellen können. Ich muß meine Behauptung vollständig aufrecht erhalten in Bezug auf alle von mir in dieser Beziehung untersuchten Metalle wenigstens, nämlich Silber, Kupfer, Zinn und Zink.

Ich glaube mich sogar zu dem allgemeinen Ausspruch berechtigt, daß die Leitungsfähigkeit flüssiger Metallgemische die der getrennt nebeneinander liegenden Einzelmetalle, in flüssigem Zustande und von derselben Temperatur, ist, und daß der Grund der großen Verminderung der Leitungsfähigkeit starrer Legirungen nur im Erstarrungsprocesse selbst zu suchen ist. Die nachfolgenden Versuche werden zeigen, daß diese Annahme wenigstens große Wahrscheinlichkeit für sich hat.

dadurch die Behauptung aussprechen zu wollen, daß er die von mir benutzte sehr einfache Reinigungsmethode des käuflichen Quecksilbers nicht für ausreichend hält. Zur Beseitigung dieses Zweifels war Hr. Dr. Quincke so gütig mir eine Quantität seines, von ihm selbst mit größter Vorsicht aus Quecksilberoxyd dargestellten, Quecksilbers zu einem vergleichenden Versuche zur Disposition zu stellen. Hr. Dr. Quincke überzeugte sich aber durch eigene Beobachtung, daß *nicht die geringste Verschiedenheit* des Widerstandes einer meiner Spiralaröhren zu erkennen war, als das darin befindliche gereinigte käufliche Quecksilber durch sein frisch gereinigtes chemisch reines Quecksilber ersetzt worden war. Die Leitungsfähigkeit beider konnte daher wenigstens nicht um 0,0001 verschieden seyn, da meine Instrumente eine solche Verschiedenheit noch sicher angeben.

Gleichzeitig überzeugte sich Hr. Dr. Quincke davon, daß der Widerstand der Spirale *kleiner* wurde, als das Quecksilber mit etwas Kupferamalga verunreinigt wurde, seine Leitungsfähigkeit sich also beträchtlich *vergrößerte*.

Der Widerstand eines mit reinem Quecksilber gefüllten Spiralrohres ward auf gewöhnliche Weise mit dem eines ähnlichen Rohres verglichen. Darauf ward das reine Quecksilber aus dem Rohre entfernt und dieses mit Quecksilber gefüllt, in welchem Zink aufgelöst war. Nach der Bestimmung des Widerstandes wurde das im Rohr selbst befindliche Quecksilber sorgfältig aufgefangen und der Gehalt desselben an Zink durch Analyse bestimmt. Derselbe Versuch ward mit Quecksilber, welches weniger Zink enthielt, mehrfach wiederholt. In der nachfolgenden Tabelle enthalten die ersten beiden, mit  $t$  und  $t_1$  überschriebenen Verticalspalten die Temperaturen der mit Wasser umgebenen Spiralröhren, die mit  $a$  bezeichnete die Ablesung, die mit  $w$  bezeichneten die aus den vorherigen Daten berechneten Widerstände des mit verunreinigtem Quecksilber gefüllten Spiralrohres, die folgenden den durch Analyse gefundenen Procentgehalt an Zink und die letzte die hieraus berechnete Leitungsfähigkeit des Zinks.

$t$	$t_1$	$a$	$w$	$m$	$\lambda$
18,3	18,8	492,6	1,0323	0	
20,1	20,5	357,5	0,7934	1,52	11,2
18,4	18,3	541,5	0,8464	0,76	12,7
20,3	20,6	529,8	0,8870	0,825	11,2

Die Berechnung der Leitungsfähigkeit des Zinks geschah nach der Formel

$$\lambda = \frac{100 \sigma (W - w)}{s \cdot m \cdot w} + 1,$$

in welcher  $W$  den Widerstand der mit reinem Quecksilber gefüllten Spirale,  $w$  den Widerstand des mit zinkhaltigem Quecksilber gefüllten Rohres,  $m$  den Procentgehalt an Zink,  $s$  das specifische Gewicht des Quecksilbers,  $\sigma$  das des Zinks bezeichnet. Die Formel ergibt sich aus der Betrachtung, dafs das Verhältnifs des vom Zink erfüllten Theiles des Querschnittes des Rohres zum gesammten Querschnitt  $= \frac{ms}{100\sigma}$  ist und dafs also, wenn  $q$  den Querschnitt

des gesammten Rohres,  $q$ , den des von Zink erfüllten bezeichnet

$$1) q : q_1 = 100 \sigma : m s,$$

$$2) q_1 \lambda + (q - q_1) = \frac{1}{w} \text{ und}$$

$$3) q = \frac{1}{W} \text{ ist.}$$

Für  $s$  und  $\sigma$  sind die Werthe 13,56 und 6,9 angenommen.

Die hier gefundene Leitungsfähigkeit des Zinks ist grösser als die von Becquerel gefundene, 8,3, aber beträchtlich kleiner wie die von Matthiessen beobachtete, nämlich 18. Letztere Angabe ist wohl als die zuverlässigere anzusehen, da Matthiessen ausdrücklich angiebt chemisch reines Zink verwendet zu haben. Ist die der Rechnung zu Grunde liegende Annahme richtig, so müßte also flüssiges Zink bei gleicher Temperatur weit schlechter leiten wie festes. Versuche, die mit Zinn, Kupfer und Silber in ähnlicher Weise angestellt wurden, gaben dasselbe Resultat. Bei Kupfer und Silber fällt die Leitungsfähigkeit sogar verhältnißmäßig noch weit geringer aus, wie aus der nachstehenden Tabelle für Silber ersichtlich ist.

$t$	$a$	$w$	$m$	$i$
15	602,65	0,6594	0	—
15	603,70	0,6565	0,044	8,8
15	607,9	0,6448	0,21	9,3
15	613,5	0,6301	0,53	7,8

Der Widerstand der Glasspirale ward hier mit einer Einheit aus Neusilberdraht verglichen. Der Silbergehalt ward aber nicht durch nachträgliche Analyse bestimmt, sondern aus der Zusammensetzung berechnet. Das specifische Gewicht des Silbers ist = 10,5 gesetzt. Um zu verhüten, daß sich starres Amalgam in den angeblasenen Glasgefäßen abschied, wie es bei langsamem Einströmen des Quecksilbers in das Glasrohr von geringem Querschnitt leicht eintritt, ward es vermittelst einer kleinen Pumpe unter kräftigem Druck hineingetrieben. Es ist allerdings möglich, daß trotz dieser Vorsichtsmaßregel der Silbergehalt des



im Rohre befindlichen Quecksilbers dennoch etwas geringfügig ausgefallen ist; es müßte dann aber die Leitungsfähigkeit des flüssigen Silbers noch kleiner ausfallen wie die Rechnung ergibt. Sie wäre also noch kleiner im Verhältniß zum flüssigen Zinn, während sie 3 mal größer ist, wenn beide Metalle im starren Zustande sind.

Daß der Widerstand einiger Metalle beim Uebergange aus dem starren in den flüssigen Zustand plötzlich zunimmt, hat Matthiessen für Kalium und Natrium nachgewiesen<sup>1)</sup>, doch reichen die verhältnißmäßig geringen Unterschiede, welche derselbe für diese Metalle fand, nicht aus, um die hier gefundenen großen Differenzen zu erklären. Um mir weitere Aufklärung hierüber zu verschaffen, füllte ich eine Glasspirale im Stearinbade mit reinem Zinn. Das Zinn schmolz nach meinem, nicht weiter controlirten, Quecksilberthermometer schon bei 224° C. und füllte das Glasrohr vollkommen. Nachdem ich das so gefüllte Glasrohr bis auf 280° erwärmt hatte, maß ich seinen Widerstand, ließ es darauf langsam abkühlen, wobei das flüssige Stearin durch Einblasen von Luft in steter Bewegung erhalten wurde und wiederholte die Widerstandsmessungen, wenn die Temperatur sich einige Zeit constant erhalten hatte. In nachfolgender Tabelle sind diese Messungen zusammengestellt.

No.	$\alpha$	$t$	$w$	$\frac{\Delta w}{\Delta t}$	$\alpha$
1	639,6	280	389,22	—	
2	642,7	249	382,51	0,216	0,0026
3	647,05	226	373,21	0,404	0,0099
4	755,25	219,6	176,28	30,77	0,3772
5	767,5	183	157,48	0,514	0,0063
6	792,8	99,5	120,43	0,444	0,0054
7	802,65	66,5	106,8	0,413	0,0051
8	821,3	0	81,57	0,379	0,0046
9	817,15	13,9	87,07		

Die Zahlen der mit  $w$ , überschriebenen Spalte sind nach der Formel

$$w_t = w_0 \frac{1000 - \alpha}{\alpha} - l$$

1) Pogg. Ann. Bd. 100, S. 177.

berechnet, in welcher  $w$ , den Widerstand des Rohres bei der Temperatur  $t$ ,  $w_0$  den Widerstand desselben bei  $0^\circ$ ,  $a$  die Ablesung am Nonius des Brücken-Meßinstrumentes und  $l$  den Widerstand der Zuleitungsdrähte zur Spirale bezeichnet. Letzterer betrug  $111,95^{\text{mm}}$  oder kleine Einheiten'). Die Zahlen der Spalte  $a$  sind sämmtlich die Mittel aus zwei Messungen und zwar solcher, bei denen die beiden Brückenarme durch einen widerstandslosen Commutator vertauscht waren. Messungen, bei welchen die Summe der beiden erhaltenen Ablesungen um mehr wie  $0,5^{\text{mm}}$  von 1000 verschieden waren, wurden verworfen. Der Vergleichswiderstand ward durch Eis auf  $0^\circ$  erhalten. Mit Quecksilber gefüllt hatte die Spirale bei  $0^\circ$  den Widerstand 742,24.

Die Leitungsfähigkeit des Zinks ist mithin  $\frac{742,24}{81,51} = 9,1$ . Die letzte Messung (9) ist eine am anderen Tage vorgenommene Control-Messung, nach welcher die Leitungsfähigkeit des Zinns ebenfalls  $= 9,1$  wird. Aus den Zahlen der mit  $\frac{\Delta w}{\Delta t}$  überschriebenen Spalte, welche die mittlere Widerstandszunahme für  $1^\circ$  zwischen den benachbarten Temperaturen enthält, ergibt sich, daß die Widerstandszunahme des starren Zinns mit der Annäherung an den Schmelzpunkt in steigender Progression wächst, daß beim Uebergange über den Schmelzpunkt eine sprungweise Vergrößerung des Widerstandes eintritt, welche beinahe das  $2\frac{1}{2}$  fache des Widerstandes bei  $0^\circ$  erreicht, daß bei weiterer Erhitzung des flüssigen Zinns die Widerstandszunahme sich allmählich wieder vermindert und etwa  $45^\circ$  über dem Schmelzpunkte nur noch ohngefähr halb so groß ist wie in der Nähe des Gefrierpunktes. Dividirt man die Zahlen dieser Spalte durch den Widerstand bei  $0^\circ$ , also durch 81,57, so erhält man den Coëfficienten der Widerstandszunahme für die betreffenden Temperaturintervalle. Der Anblick der Zahlenwerthe, welche in der mit  $\alpha$  bezeichneten Spalte zusammengestellt sind,

1) Als Widerstandsmaas ist mithin  $\frac{1}{1000}$  Einheit oder der Widerstand eines Würfels von  $1^{\text{mm}}$  Seitenlänge angenommen.

zeigt dafs dieselben sich vom Schmelzpunkte an nach beiden Seiten einer Constante nähern. Es ist wahrscheinlich, dafs diese für festes Zinn mit dem von Arndtsen für andere einfache feste Metalle gefundenen Werthe übereinstimmt. Es liegt auch nahe, die für das flüssige Zinn gefundenen Werthe mit dem Coëfficienten des Quecksilbers zu vergleichen, doch fehlt einem solchen Vergleiche die bestimmte Grundlage, da das Quecksilber bei  $0^{\circ}$  flüssig ist, sein Widerstand bei dieser Temperatur, mit welchem die Widerstandszunahme durch den Coëfficienten  $\alpha$  verglichen wird, mithin die durch das Flüssigwerden bewirkte Widerstandszunahme schon enthält. Dafs eine solche sprungweise Verminderung der Leitungsfähigkeit durch das Flüssigwerden der einfachen Metalle bei *allen* eintritt, ist wohl mit Bestimmtheit anzunehmen, da diefs nicht nur bei den 3 hierauf untersuchten — Kalium, Natrium, Zinn — der Fall ist, sondern von mir auch bei in der Kälte starren Amalgamen und leichtflüssigen Legirungen beobachtet ist. Bei den letztgenannten ist der Sprung aber sehr viel kleiner wie beim Zinn — ein Verhalten welches den Legirungen überhaupt eigen zu seyn scheint und welches vielleicht die eigentliche Ursache der geringen Leitungsfähigkeit derselben bildet. Clausius machte schon darauf aufmerksam<sup>1)</sup>, dafs der Leitungswiderstand aller reinen Metalle<sup>2)</sup> der absoluten Temperatur nahe proportional sey. In der That lassen sich die vorhandenen Differenzen aus kleinen Ungleichheiten des Leitungswiderstandes bei  $0^{\circ}$  in Folge von geringen Verunreinigungen und unvollkommener Weichheit der verglichenen Metalle vollständig erklären. Nur das Quecksilber machte eine entschiedene Ausnahme. Nach Analogie des Zinnes wird sich aber starres Quecksilber wahrscheinlich in hinreichendem Abstände vom Schmelzpunkte ebenfalls den anderen einfachen Metallen anschliessen, die von Clausius bemerkte Thatsache daher alle reinen Metalle umfassen unter der Einschränkung, dafs

1) Pogg. Ann. Bd. 104, S. 650.

2) Eisen ist stets kohlehaltig, kann also nicht als einfaches Metall betrachtet werden.



der Abstand vom Schmelzpunkte ausreichend groß sey. Die Abweichungen in der Nähe des Schmelzpunktes lassen sich als eine allmähliche Einleitung und Vollendung des Schmelzprocesses auffassen. Es würde hiernach die Leitungsfähigkeit aller einfachen Metalle beim absoluten 0 Punkt der Temperatur unendlich groß seyn oder der Leitungswiderstand wäre eine *die Temperatur begleitende und quantitativ direct von ihr abhängige* Erscheinung. Wäre es möglich diese Abhängigkeit des Leitungswiderstandes von der Temperatur oder von der im Körper thätigen Wärmemenge, wie man wohl ohne wesentliche Abweichung von den That-sachen sagen kann, auch über den Schmelzpunkt hinaus nachzuweisen, so ließe sich der Leitungswiderstand als eine reine Wärmeerscheinung auffassen, wodurch ein wichtiges neues Verbindungsglied zwischen den beiden Naturkräften — Wärme und Elektrizität — gewonnen wäre. Leider liegen bisher noch zu wenig Untersuchungen über die latente Wärme der flüssigen Metalle, die Wärmecapacität derselben und ihre Veränderung mit der Temperatur, so wie auch über den Leitungswiderstand flüssiger und zu höheren Temperaturgraden erhitzter Metalle vor, um diesen vermutheten directen Zusammenhang nachweisen zu können.

Schließlich füge ich noch zwei Versuchstabellen bei, welche den Beweis liefern, daß die Widerstandszunahme sowohl bei Quecksilber wie bei Kupfer innerhalb des Gefrier- und Siedepunktes als constant zu betrachten ist. Das Quecksilber war destillirt und kurz vor dem Gebrauch unter einer Decke von englischer Schwefelsäure mit einigen Tropfen Salpetersäure bei fortdauernder Bewegung erhitzt. Die beiden mit diesem Quecksilber gefüllten Spiralaröhren wurden in mit Wasser gefüllte Glasgefäße gesetzt, welche mit schlechten Wärmeleitern umgeben waren. Die Temperatur des einen Gefäßes wurde möglichst constant erhalten, während die des andern durch Wasserdampf, welcher hineingeleitet wurde, nach und nach erhitzt wurde. Die Temperatur wurde durch zwei Geisler'sche Ther-



mometer, welche  $\frac{1}{10}$  Gradtheilung besaßen, abgelesen. Um sicher zu seyn, daß die Temperatur der ganzen Wassermasse gleichmäßig war, wurde dieselbe durch Einblasen von Luft in lebhafter Bewegung erhalten.

No.	$t_1$	$t$	$a$	$w_1$	$\Delta t$	$\Delta w_1$	$\frac{\Delta w}{\Delta t}$
1	16,93	18,51	308,4	890,73	18,51	14,55	0,78
2	17,34	0	304,9	876,18			
3	17,85	28,59	310,5	899,73	28,59	23,55	0,82
4	18,05	27,79	310,3	898,69	27,79	22,51	0,81
5	18,2	42,24	313,35	911,55	14,45	12,86	0,89
6	18,2	41,14	313,10	910,49	13,35	11,80	0,88
7	18,2	40,49	312,8	909,23	12,70	10,54	0,82
8	18,45	59,59	316,8	926,24	19,10	17,01	0,89
9	18,5	57,14	316,3	924,10	16,65	14,87	0,89
10	18,55	55,29	315,9	922,40	14,80	13,17	0,89
11	18,5	97,44	324,7	960,45	42,15	38,05	0,90
12	18,8	97,14	324,6	960,01	41,85	37,61	0,90

Gesamtmittel 0,86

Die mit  $t_1$  überschriebene Spalte giebt die Temperatur des Vergleichswiderstandes, die mit  $t$  überschriebene, die auf die constante Temperatur 17,34 des Vergleichswiderstandes reducirte Temperatur der erwärmten Spirale. Der zu den Messungen der folgenden Tabelle benutzte Kupferdraht war etwa  $\frac{1}{5}$  mm dick mit Seide umspunnen und auf einen kleinen Rahmen von Hartgummi lose aufgewickelt. Die Enden des Drahtes waren an dicke Kupferdrähte gelöthet, welche den Widerstand 11,9 hatten, während die Zuleitungen der Quecksilberspirale, welche diesmal durch Eiswasser constant auf 0° erhalten wurde, nur 1,8 betrug. Der mit dem Kupferdraht umwickelte kleine Rahmen ward in ein mit wohl ausgekochtem Oel gefülltes Reagensglas gesteckt, welches seinerseits in ein mit Wasser gefülltes Gefäß tauchte. Das Thermometer reichte in den Rahmen hinein, war also von dem Drahte, dessen Temperatur bestimmt werden sollte, umgeben. Die Erhitzung des Wassers geschah auf die beschriebene Weise durch Wasserdampf. Durch Regulirung der Dampfbildung liefs sich die Temperatur im Reagensrohr lange Zeit vollständig constant erhalten.

Der Widerstand der als Vergleichswiderstand benutzten Quecksilberspirale war bei  $0^{\circ} = 1997,5$ .

No.	$t_1$	$t$	$a$	$w_t$	$\Delta t$	$\Delta w_t$	$\frac{\Delta w_t}{\Delta t}$
1	0	0,4	433,95	1520,8			
2	—	19,8	448,70	1615,94	19,4	95,14	4,90
3	—	38,1	462,15	1706,01	18,3	90,07	4,92
4	—	53,4	473,25	1783,96	15,3	77,95	5,09
5	—	67,4	482,90	1855,10	14,0	71,14	5,08
6	—	87,3	496,2	1954,24	19,9	99,14	4,98
7	—	19,8	448,70	1615,94			
8	—	49,9	471,00	1768,20	30,1	152,26	5,05
9	—	72,1	486,0	1878,49	22,2	110,29	4,97
10	—	91,4	498,2	1973,06	19,3	94,57	4,90
11	—	38,2	462,3	1708,43			
12	—	54,6	474,15	1790,83	16,4	82,40	5,02
13	—	70,3	484,7	1868,67	15,7	77,84	4,95
14	—	91,4	498,2	1973,06	21,1	104,39	4,94

Gesamtmittel 4,98

Die mit  $\frac{\Delta w}{\Delta t}$  überschriebene Zahlenreihe, welche durch Division der in gleicher Höhe stehenden Zahlen der beiden vorhergehenden Kolonnen erhalten sind und die Widerstandszunahme durch Erwärmung um einen Grad angiebt, sind in beiden Tabellen hinlänglich übereinstimmend und zeigen, daß die Curve der Widerstandszunahme, sowohl bei Quecksilber wie bei Kupfer als gerade Linie anzunehmen ist. Dividirt man die mittlere Widerstandszunahme durch den Widerstand bei  $0^{\circ}$ , so erhält man den Coëfficienten  $\alpha$ , welcher also für Quecksilber = 0,000985 und für Kupfer = 0,00329 ist.

Sowohl der von mir früher für Quecksilber angegebene Coëfficient 0,00095 wie namentlich der später von Hrn. Schröder van der Kolk <sup>1)</sup> mitgetheilte 0,0008 waren also zu klein. Daß der für Kupfer gefundene Coëfficient 0,00329 so beträchtlich kleiner ist wie der von Arndtsen angegebene 0,0036 kann seinen Grund darin haben, daß ich

1) Pogg. Ann. Bd. 110, S. 452.

käufliches Kupfer von der Leitungsfähigkeit 46,7 benutzt habe, während völlig reines, durch Schmelzen galvanischen Kupfers unter Wasserstoff dargestelltes, die Leitungsfähigkeit 56,4 hatte. Was Hrn. Matthiessen zu der am Schlusse seines oben erwähnten Aufsatzes gemachten Aeußerung: daß die gewöhnliche Annahme, die Leitungsfähigkeit des reinen wie käuflichen Kupfers ändere sich gleichmäÙig mit der Temperatur, »weit von der Wahrheit entfernt« sey, veranlaßt hat, kann ich nicht beurtheilen, da derselbe diesen Ausspruch nicht auf mitgetheilte Versuche stützt.

---

VI. *Ueber die unterniobsauren Salze;*  
*von Heinr. Rose.*

---

Die Unterniobsäure zeigt, ungeachtet ihrer verschiedenen atomistischen Zusammensetzung, in ihrem Verhalten zu Basen die größte Aehnlichkeit mit der Tantal- und Niobsäure, so daß es schwer ist, sie von diesen zu unterscheiden. Ich habe schon mehrmals bemerkt, daß dieses Verhalten von einer Säure, der man eine ganz andere atomistische Zusammensetzung als den genannten zuschreiben muß, ein ganz ungewöhnliches ist. Im Allgemeinen äußert die Unterniobsäure jedoch eine größere Aehnlichkeit mit der Niobsäure als mit der Tantalsäure, so daß in dem Verhalten gegen mehrere Reagentien die Niobsäure, wie ich dies schon mehrmals bemerkt habe, gleichsam in der Mitte steht zwischen der Tantal- und der Unterniobsäure.

Unterniobsäurehydrat.

Das Wasser in dem Hydrate scheint etwas fester gebunden zu seyn, als im Niobsäurehydrat.

Die meisten Versuche wurden mit dem Hydrate angestellt, das aus dem Chloride durch Zersetzung mit Wasser

erhalten worden war. Es zeigt das auf diese Weise erhaltene Hydrat beim Rothglühen dieselbe Feuererscheinung, wie das auf ähnliche Weise dargestellte Hydrat der Tantalsäure und der Niobsäure. Nur das Hydrat der Säure, welche mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen worden, und also einer langen dunklen Rothglühhitze ausgesetzt gewesen ist, zeigt diese Feuererscheinung beim Glühen nicht.

Das Hydrat der Unterniobsäure, wenn es aus dem Chloride dargestellt worden ist, ist von sehr voluminöser Beschaffenheit, weit voluminöser, als die auf ähnliche Weise dargestellten Hydrate der Tantalsäure und der Niobsäure.

Die Resultate der verschiedenen Versuche über den Wassergehalt dieses Unterniobsäurehydrats, bei denen dasselbe bei 100° C. so lange getrocknet wurde, bis es keine Gewichtsverminderung mehr erlitt, sind folgende:

	I.	Sauerstoff	II.	Sauerstoff
Unterniobsäure	91,98	18,15	92,44	18,24
Wasser	8,02	7,13	7,56	6,72
	100,00		100,00	
	III.	Sauerstoff	IV.	Sauerstoff
Unterniobsäure	90,55	17,86	92,12	18,17
Wasser	9,45	8,40	7,88	7,00
	100,00		100,00	
	V.	Sauerstoff	VI.	Sauerstoff
Unterniobsäure	92,34	18,22	92,68	18,29
Wasser	7,66	6,81	7,32	6,51
	100,00		100,00	
	VII.	Sauerstoff	VIII.	Sauerstoff
Unterniobsäure	92,82	18,31	91,30	18,01
Wasser	7,18	6,38	8,70	7,73
	100,00		100,00	
	IX.	Sauerstoff	X.	Sauerstoff
Unterniobsäure	91,38	18,03	92,50	18,25
Wasser	8,62	7,66	7,50	6,67
	100,00		100,00	

	XI.	Sauerstoff	XII.	Sauerstoff
Unterniobsäure	92,39	18,23	92,30	18,21
Wasser	7,61	6,76	7,70	6,84
	100,00		100,00	
	XIII.	Sauerstoff	XIV.	Sauerstoff
Unterniobsäure	93,31	18,41	93,95	18,54
Wasser	6,69	5,95	6,05	5,38
	100,00		100,00	
	XV.	Sauerstoff	XVI.	Sauerstoff
Unterniobsäure	92,20	18,19	92,39	18,23
Wasser	7,80	6,93	7,61	6,76
	100,00		100,00	
	XVII.	Sauerstoff	XVIII.	Sauerstoff
Unterniobsäure	92,60	18,27	92,54	18,26
Wasser	7,40	6,58	7,46	6,63
	100,00		100,00	
	XIX.	Sauerstoff	XX.	Sauerstoff
Unterniobsäure	92,63	18,28	92,71	18,29
Wasser	7,37	6,55	7,29	6,48
	100,00		100,00	
	XXI.	Sauerstoff	XXII.	Sauerstoff
Unterniobsäure	91,78	18,11	92,82	18,31
Wasser	8,22	7,31	7,18	6,38
	100,00		100,00	
	XXIII.	Sauerstoff	XXIV.	Sauerstoff
Unterniobsäure	92,24	18,20	92,32	18,21
Wasser	7,76	6,90	7,68	6,83
	100,00		100,00	
	XXV.	Sauerstoff		
Unterniobsäure	91,75	18,10		
Wasser	8,25	7,33		
	100,00.			

Ogleich bei diesen vielen Bestimmungen der Wassergehalt nicht so abwechselnd gefunden wurde, wie beim Hydrate der Niobsäure, so ist es auch bei dem Hydrate der Unterniobsäure schwer die rationelle Zusammensetzung desselben zu bestimmen.

Es ist wahrscheinlich, dafs bei einer Temperatur von  $100^{\circ}$  C. noch etwas mehr als ein Atom Wasser von der Unterniobsäure gebunden wird, oder dafs bei dieser Temperatur dieses überschüssige Wasser sehr langsam und schwer fortgeht. Nimmt man dies an, so ist dann wahrscheinlich das Hydrat der Unterniobsäure  $H + Nb$ , dessen berechnete Zusammensetzung im Hundert ist:

Unterniobsäure	93,11
Wasser	6,89
	<hr/> 100,00.

Einige der angeführten Zahlen nähern sich in der That dieser berechneten; meistens aber ist der Wassergehalt gröfser.

Erhöht man die Temperatur über  $100^{\circ}$  C., so geht fast alles Wasser noch vor dem Glühen, und vor dem Erscheinen des Feuerphänomens fort. Bei  $150^{\circ}$  C. betrug der Wasserverlust des Hydrats 4,47 Proc.; bei  $200^{\circ}$  5,75 Proc.; bei  $300^{\circ}$  7,80 Proc. und nach dem Glühen 8,43 Proc.

Das specifische Gewicht des Hydrats aus dem Unterniobchlorid wurde 4,303 gefunden. Nach dem Glühen hatte das Hydrat 7,37 Proc. Wasser verloren, und zeigte dann eine Dichtigkeit von 5,358. Ein anderer Theil derselben Säure zeigte nach dem Rothglühen das specifische Gewicht 5,456. Es ist dies eine Dichtigkeit, wie ich sie sonst nicht bei der Unterniobsäure gefunden habe.

Wird die Unterniobsäure aus der Lösung der unterniobsauren Alkalien durch Chlorwasserstoffsäure gefällt, so erhält man ein Hydrat, das beim Glühen dieselbe Feuererscheinung zeigt, wie das aus dem Chlorid erzeugte. Ein solches Hydrat fällt selbst wenn die Lösung kochend durch Chlorwasserstoffsäure niedergeschlagen wird. Das Hydrat wurde so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser eine Silberoxydlösung nicht mehr trübte. Es mufs indessen wohl noch Chlorwasserstoffsäure enthalten haben, denn nach dem Glühen erlitt es noch eine neue Gewichtsverminderung, wenn es in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak ge-

glüht wurde. Durchs Glühen beim Zutritt der Luft zeigte es einen Gewichtsverlust von 8,46 Proc., mit kohlen-saurem Ammoniak geglüht, einen Verlust von 9,10 Proc.

Das Hydrat, welches man erhält, wenn man Unterniob-säure mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, und die geschmolzene Masse lange mit Wasser behandelt hat, ist diesem Hydrat sehr ähnlich zusammengesetzt, nur giebt es beim Glühen keine Feuererscheinung. Die ausgewaschene Säure wurde lange mit Ammoniakflüssigkeit digerirt, damit gekocht und endlich filtrirt. Da sie milchicht durchs Filtrum ging, so wurde sie zuletzt mit einer sehr verdünnten Lösung von Chlorammonium ausgewaschen. Nach dem Trocknen bei 100° C. zeigte sie folgende Zusammensetzung:

	I.	Sauerstoff	II.	Sauerstoff
Unterniobsäure	91,17	17,99	90,73	17,90
Wasser	8,83	7,85	9,27	8,25
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>	

#### Unterniobsaures Kali.

Das Hydrat der Unterniobsäure, selbst wenn es aus einer Säure bereitet ist, welche mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen worden, löst sich nach dem Trocknen in einer Lösung von Kalihydrat vollständig auf. Auch von einer Lösung des kohlen-sauren Kali's wird dasselbe, doch nicht in sehr bedeutender Menge gelöst, wenn es mit derselben erhitzt und gekocht wird. Eine grössere Menge und fast alles löst sich in der Lösung des kohlen-sauren Kali's auf, wenn das Hydrat der Säure aus dem Chloride bereitet worden ist. Ein deutliches Brausen von entweichender Kohlensäure kann dabei nicht bemerkt werden.

Schmelzt man geglühte Unterniobsäure mit Kalihydrat, so erfolgt beim Schmelzen eine gänzliche Lösung. Wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so löst sie sich darin vollständig auf; nur manchmal bleiben sehr geringe Mengen von Silber zurück.

Durchs Schmelzen der Unterniobsäure mit kohlensaurem Kali bei Rothglühhitze erhält man eine Masse, die gewöhnlich sich gänzlich in Wasser auflöst. Wenn eine zu geringe Hitze beim Schmelzen angewandt worden ist, kann vielleicht eine sehr geringe Menge der Unterniobsäure als saures Salz ungelöst bleiben.

Die Auflösungen der Unterniobsäure können in jeder Verdünnung gekocht werden, ohne dafs sich ein saures unlösliches Salz abscheidet. Man kann selbst die Lösung bis zur Trockniß abdampfen; nach Behandlung mit Wasser erhält man wiederum eine vollständige Lösung.

Es ist mir nicht geglückt, ein unterniobsaures Kali im krystallisirten Zustande von einer bestimmten Zusammensetzung darzustellen.

Als ich durch eine Lösung von unterniobsaurem Kali in Kalihydrat Kohlensäuregas leitete, erhielt ich lange Zeit hindurch gar keine Fällung; endlich aber erfolgte ein voluminöser Niederschlag, der aber beim Auswaschen sich vollständig auflöste. Als aber diese Lösung mit der zuerst filtrirten Lösung des kohlensauren Kalis sich vermischte, wurde sie milchicht, aber beim Erhitzen wiederum klar. Zu einem geringen Volumen abgedampft, setzte sich ein krystallisirtes Salz ab, dafs von der Mutterlauge so gut es anging getrennt wurde. Es enthielt sehr viel kohlensaures Kali, das wahrscheinlich als Bicarbonat mit basisch unterniobsaurem Kali eine krystallinische Doppelverbindung bildete. Nach dem Trocknen und dem Glühen bei schwacher Rothglühhitze löste es sich noch, obgleich nicht ganz vollständig in heifsem Wasser auf. Die Lösung mit Schwefelsäure zersetzt gab nach dem Abdampfen durch Auflösung des dicken Niederschlags in der concentrirt gewordenen Säure einen dicken Syrup, der durch Verdünnung mit Wasser und Erhitzung die ganze Menge der Unterniobsäure absetzte. Ich erhielt nur 17,43 Proc. Unterniobsäure, aber 44,22 Proc. Kali; das Fehlende bestand in Kohlensäure und in Wasser. Der Glühverlust des bei 100° C. getrockneten Salzes betrug nur 7,46 Proc. Es scheint diefs eine



Verbindung zu seyn von einem basisch unterniobsaurem Kali,  $3K + Nb$  und zwar von einem Atom desselben mit 3 At. Wasser, mit 4 At. Bicarbonat von Kali und 4 At. Wasser, doch würde eine genauere Untersuchung nöthig seyn, um diese Zusammensetzung mit Sicherheit festzustellen.

Eine zweite Verbindung von unterniobsaurem und kohlenisaurem Kali erhielt ich, als ich Unterniobchlorid, welches längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt gewesen, mit einer Lösung von kohlenisaurem Kali behandelte. Es löste sich darin durchs Kochen bis auf einen geringen Rückstand auf; die heisse filtrirte Lösung trübte sich beim Erkalten, wurde aber durchs Erhitzen wiederum klar. Es wurde dann noch Kohlensäuregas hindurch geleitet, wodurch aber selbst nach langer Zeit kein Niederschlag entstand, und nach sehr langem Stehen ein geringer Absatz sich absonderte, der abfiltrirt wurde, beim Auswaschen sich aber löste. Die nun klare Flüssigkeit wurde abgedampft. Bei einer gewissen Concentration schied sich ein weißer Niederschlag ab, von dem nach dem Filtriren beim Auswaschen das Waschwasser etwas trübe ablief, und mit Säuren Kohlensäuregas entwickelte. Es wurde so lange mit dem Auswaschen fortgefahren, bis in dem Waschwasser keine sichtliche Kohlensäuregasentwicklung durch Säuren mehr wahr genommen werden konnte. Der Niederschlag selbst aber brauste noch mit Säuren, und löste sich nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Wasser zu einer klaren milchichten Flüssigkeit auf.

Nach dem Trocknen zeigte die Verbindung beim Glühen eine Feuererscheinung, und sah heiss sehr gelb aus, wurde aber wiederum weiß beim Erkalten. Beim stärkeren Erhitzen fing sie an zusammenzusintern und zu schmelzen; die geschmolzene Masse zerfiel im Wasser und löste sich nicht auf. Das Ganze wurde zu einem kleineren Volumen abgedampft, und durch Schwefelsäure zersetzt, die daraus viel Kohlensäure entwickelte. Durchs Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Ammoniak löste sich alles zu einem klaren Syrup auf. Es wurden bei zwei Untersuchungen

43,13 und 43,01 Proc. Unterniobsäure, so wie 26,36 und 24,69 Proc. Kali erhalten. Der Glühverlust der bei 100° C. getrockneten Verbindung betrug 27,45 Proc. und durch eine besondere Untersuchung wurden 16,62 Proc. Kohlensäure in der getrockneten Substanz gefunden. Hieraus geht hervor, daß dieses Salz eine Verbindung von Bicarbonat von Kali mit einem sauren unterniobsauren Kali ist, vielleicht  $2(\text{K} + 2\text{C} + \text{H}) + (\text{K} + 2\text{Nb} + 6\text{H})$ , doch gehört eine wiederholte Untersuchung dazu, um diese Zusammensetzung zu bestätigen. Jedenfalls unterscheidet sich diese Verbindung wesentlich von der vorigen, daß in dieser saures, in jener basisches unterniobsaures Kali enthalten ist.

Es wurden einige Versuche angestellt, um die Menge der Kohlensäure, welche beim Schmelzen der Unterniobsäure mit kohlen-saurem Kali verjagt wird, zu bestimmen.

I. 3,910 Grm. kohlen-saures Kali mit 0,612 Grm. Unterniobsäure zusammengeschmolzen, verloren 0,289 Grm. Kohlensäure.

II. Aus 5,370 Grm. kohlen-saurem Kali wurden durch 0,531 Grm. Unterniobsäure 0,258 Grm. Kohlensäure ausgetrieben.

Das Schmelzen wurde durch ein Gebläse bewirkt; die Unterniobsäure löst sich beim Schmelzen in dem kohlen-sauren Alkali leicht auf, und giebt eine vollkommen klare Flüssigkeit, die beim jedesmaligen Erstarren ein starkes Spratzen zeigt, wie dies auch beim Schmelzen der Niobsäure mit kohlen-saurem Kali stattfindet.

Im ersten Versuch verhält sich der Sauerstoff der vertriebenen Kohlensäure zu dem der angewandten Niobsäure wie 210 : 121; im zweiten wie 188 : 105. Es bildet sich also wesentlich  $3\text{K} + \text{Nb}$ , oder das unterniobsaure Kali, welches ich in Verbindung mit Kalibicarbonat auf nassem Wege dargestellt hatte.

#### Unterniobsaures Natron.

Von allen Salzen der drei Säuren, der Tantalsäure, der Niobsäure und der Unterniobsäure kann das unterniobsaure

Natron am besten krystallisirt erhalten werden. Es ist auch das beständigste von allen, und zeigt bei den verschiedenen Bereitungen dieselbe Krystallform und Zusammensetzung; man mag die Säure angewendet haben, welche man unmittelbar aus den Columbiten von Bodenmais oder von Nordamerika durch Aufschliessung mit saurem schwefelsaurem Kali erhalten oder welche man aus dem Unterniobchlorid dargestellt hat.

Dessen ungeachtet ist die Darstellung des krystallisirten Salzes in so fern mit einigen Schwierigkeiten verbunden, als die Unterniobsäure mit Natron auch auflösliche saure Salze bildet, welche nicht so gut krystallisiren, und durch deren Einnengen das Salz eine gleichsam schleimige Beschaffenheit annimmt und der regelmäßigen Krystallisation widersteht.

Man kann das Salz auf verschiedene Weise darstellen. Am reinsten und immer von derselben Beschaffenheit erhält man es, wenn man die Unterniobsäure oder ein saures unterniobsaures Natron oder das Hydrat der Säure im Silbertiegel mit Natronhydrat schmelzt. Man bekommt keine klare geschmolzene Masse, wie durchs Schmelzen mit Kalihydrat; es bildet sich ein unlöslicher Bodensatz, der in keinem Ueberschuss des Natronhydrats löslich ist. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, welches das überschüssige Natronhydrat auflöst, in dessen Lösung das unterniobsaure Natron unauflöslich ist. Der ungelöste Rückstand löst sich aber vollständig in warmem Wasser auf; es bleibt bisweilen eine Spur von Silberoxyd ungelöst zurück. Wird nun die filtrirte Lösung des Salzes mit der vorher erhaltenen Lösung des Natronhydrats vermischt, so scheidet sich das Salz wiederum ab, und zwar in Krystallen, deren krystallinische Structur man oft schon durch die Lupe erkennen kann, wenn die Vermischung beider Flüssigkeiten mit vieler Sorgfalt geschah, immer aber, auch wenn man ein feines Pulver erhalten hat, durch das Mikroskop. Man filtrirt das pulverförmige Salz, wäscht es mit wenigem kalten Wasser ab und trocknet es an der Luft.

Auf ähnliche Weise erhält man das unterniobsaure Natron, wenn man das Hydrat der Säure mit einer Lösung von Natronhydrat erhitzt. Es löst sich darin zwar nicht auf, wenn man aber die überschüssige Natronlösung abfiltrirt, so ist das Unlösliche in heißem Wasser löslich, und kann durch Abdampfen bei gelinder Wärme krystallinisch erhalten werden.

Man kann auch das neutrale unterniobsaure Natron erhalten, wenn man Unterniobsäure mit kohlensaurem Natron schmelzt. Wenn man aber bei dieser Operation nicht eine bedeutende Hitze anwendet und dieselbe sehr lange einwirken läßt, so daß nicht hinreichend Kohlensäure ausgetrieben worden ist, so erhält man lösliche saure Natronsalze der Unterniobsäure, welche beim Abdampfen Massen von schleimiger Beschaffenheit geben, welche die krystallinische Ausscheidung des neutralen Salzes verhindern. Man muß so lange schmelzen, bis die geschmolzene Masse eine vollständig klare Flüssigkeit bildet und keine Blasen von entweichender Kohlensäure mehr zu bemerken sind. Es geschieht dies daher am besten und sichersten, wenn man die Unterniobsäure mit dem kohlen sauren Natron mit Hülfe eines Gebläses zusammenschmelzt.

Wenn man bei nicht so hoher Temperatur und nicht lange genug die Schmelzung hat stattfinden lassen, so erhält man neben dem sauren Salze doch oft noch das neutrale Salz im krystallinischen Zustande, wenn man die geschmolzene Masse mit Wasser übergossen sehr lange stehen läßt. Man gießt dann die klare Lösung ab, die nur kohlen saures Natron und geringe Mengen von unterniobsaurem Natron enthält, gießt auf den Rückstand wieder Wasser, erhitzt und läßt wiederum das Ganze sehr lange stehen. Dann kann man aus der klaren filtrirten Lösung durch Abdampfen oft das neutrale Salz im krystallinischen Zustande erhalten.

Auf diese Weise kann man selbst unmittelbar aus den Columbiten von Bodenmais und von Nordamerika durch Schmelzen derselben im sehr fein gepulverten Zustande mit

kohlensaurem Natron das neutrale Salz gewinnen. Aber diese Darstellung hat ihre Schwierigkeiten und glückt nicht immer, wenn auch die gehörige Hitze bei der Operation angewandt worden ist. Ich werde später bei der Zerlegung des Columbites davon ausführlicher reden. Aber schon Gehlen hat 1812 auf diese Weise das unterniobsaure Natron in krystallinischen Körnern erhalten <sup>1)</sup>, und ich selbst habe große Mengen so dargestellt. Es ist indessen schwer, das Salz nach dieser Methode ganz frei von einem sehr kleinen Rückhalt von Eisen und Mangan zu erhalten.

Das neutrale unterniobsaure Natron kann mit verschiedenen Mengen von Wasser krystallisiren, namentlich mit 5 und 7 Atomen Wasser. Deshalb auch ist seine Auflöslichkeit im warmen und im kalten Wasser bei verschiedenen Versuchen verschieden gefunden worden. Ein Theil des Salzes löst sich in 75 bis 80 Theilen Wasser von 100° C. auf, aber auch oft erst in 103 Theilen von kochendem Wasser. Vom Wasser von 14° bis 20° C. werden 195 bei 200 Theile erfordert, um einen Theil des Salzes aufzulösen. Das neutrale unterniobsaure Natron ist also im Wasser leichter löslich, als das tantalsaure und das niobsaure Natron.

Die Analyse des Salzes geschieht leicht, indem man die Lösung desselben durch Schwefelsäure zersetzt, damit erhitzt, und die Unterniobsäure dadurch abscheidet. In der filtrirten Lösung kann das Natron als schwefelsaures Salz bestimmt werden.

Die quantitative Bestimmung der Unterniobsäure kann indessen sehr gut auch durch salpetersaures Quecksilberoxydul ausgeführt werden, dessen Lösung man zu der des unterniobsauren Natrons hinzufügt. Den Niederschlag des unterniobsauren Quecksilberoxyduls wäscht man darauf mit Wasser aus, zu dem einige Tropfen der Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls hinzugefügt worden sind. Nach dem Trocknen erhält man durchs Glühen die Unter-

1) Schweigger's Journ. für Chemie und Physik, Bd 6, S. 258.

niobsäure. Aus der filtrirten Flüssigkeit entfernt man durch Schwefelwasserstoffgas das Quecksilber, versetzt sie mit etwas Schwefelsäure und bestimmt das Natron als schwefelsaures Salz.

Das neutrale unterniobsaure Natron ist von völlig derselben Beschaffenheit, wenn es aus der Unterniobsäure dargestellt worden, welche man unmittelbar aus den Columbiten erhalten hat, als wenn man es aus der Säure bereitet hat, welche durch Zersetzung des Unterniobchlorids gewonnen worden ist.

Die Resultate von Analysen des Salzes aus einer Säure, die unmittelbar aus den Columbiten erhalten worden, und das zu sehr verschiedenen Zeiten dargestellt worden war, sind folgende:

	I.	Sauerst.	II.	Sauerst.	III.	Sauerst.
Unterniobsäure	59,80	11,80	61,84	12,20	60,81	12,00
Natron	15,64	4,01	16,29	4,18	15,66	4,02
Wasser (als						
Verlust)	24,56	21,33	21,87	19,44	23,53	20,92
	100,00		100,00		100,00	

Die Zusammensetzung des Salzes kann also durch  $\text{Na} + \text{Nb} + 5\text{H}$  ausgedrückt werden, mit welcher Formel besonders die Zusammensetzung des Salzes III übereinstimmt. Die Salze wurden im lufttrocknen Zustande angewandt, in welchem sie nicht immer vollkommen dieselben Mengen von Wasser enthalten können.

Die Salze I und III waren dargestellt worden, indem das Hydrat der Unterniobsäure in einer Lösung von Natronhydrat gelöst wurde. Das Salz II wurde durchs Schmelzen der Säure mit Natronhydrat erhalten.

Das Salz, welches aus einer Säure dargestellt worden, die durch Zersetzung des Unterniobchlorids erhalten worden war, hatte folgende Zusammensetzung:

	L.	Sauerst.	II.	Sauerst.
Unterniobsäure	62,75	12,38	61,53	12,14
Natron	16,40	4,20	15,35	3,94
Wasser (als Verlust)	20,85	18,53	23,12	20,55
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>	

Dieses Salz war durch Schmelzen der Unterniobsäure mit kohlensaurem Natron erhalten worden. Auf diese Weise ist, wie ich schon oben bemerkt habe, das neutrale Salz am schwierigsten darzustellen.

Das neutrale unterniobsaure Natron mit 7 Atomen Wasser habe ich ebenfalls sowohl aus der Unterniobsäure dargestellt, welche aus den Columbiten unmittelbar erhalten, als auch aus der, welche aus dem Chloride bereitet worden war.

Das mit der Säure aus Columbit dargestellte Salz zeigte folgende Zusammensetzung im Hundert:

		Sauerstoff
Unterniobsäure	56,94	11,23
Natron	14,51	3,72
Wasser (als Verlust)	28,55	25,38
	<u>100,00.</u>	

Die Zusammensetzung des Salzes ist also  $\text{Na} + \text{Nb} + 7\text{H}$ .

Das Salz, welches aus der aus dem Unterniobchlorid erhaltenen Säure bereitet worden war, hatte folgende Zusammensetzung:

	L.	Sauerstoff	II.	Sauerstoff
Unterniobsäure	54,05	10,66	54,04	10,66
Natron	14,54	3,73	14,25	3,66
Wasser (als Verlust)	31,41	27,92	31,71	28,27
	<u>100,00</u>		<u>100,00</u>	

Bei der Darstellung der Salze zu diesen Versuchen war die Unterniobsäure mit Natronhydrat geschmolzen worden; die geschmolzene Masse hatte ich darauf mit Wasser behandelt, die Lösung des überschüssigen Natrons abfiltrirt, das Salz aufgelöst, und die Lösung desselben mit der des Natronhydrats vermischt. Das gefällte neutrale Salz wurde



mit kaltem Wasser abgewaschen, und dann so lange zwischen Fließpapier gepresst, bis dieß nicht mehr davon befeuchtet wurde, worauf es der Analyse unterworfen wurde. Es enthielt daher unstreitig außer dem Krystallwasser noch anhängendes Wasser.

Wird das lufttrockne unterniobsaure Natron einer Temperatur von  $100^{\circ}$  C. ausgesetzt, so verliert es den größten Theil des Krystallwassers, behält aber wie das tantal-saure und niobsaure Natron einen Theil hartnäckig zurück. Es löst sich nach dem Erhitzen wiederum vollständig in Wasser auf, wodurch es sich wesentlich von dem tantal-sauren und auch von dem niobsauren Natron unterscheidet.

Wird darauf das bei  $100^{\circ}$  C. getrocknete Salz geglüht, so verwandelt es sich in ein saures Salz und in Natronhydrat, welches letztere seinen Wassergehalt gegen Kohlensäure umtauscht, wenn diese hinzutreten kann, namentlich wenn das Glühen in einer Atmosphäre von kohlen-saurem Ammoniak geschieht.

Es geht daher nicht an, daß man den Wassergehalt des neutralen wasserhaltigen Salzes unmittelbar durchs Glühen durch den Verlust bestimmt; und zwar ebenso wenig wie bei dem tantal-sauren und niobsauren Natron.

Das Salz II mit 5 At. Wasser (S. 117) bis zu  $100^{\circ}$  C. erhitzt, verlor 18,56 Proc. Wasser oder  $\frac{4}{5}$  vom ganzen Wassergehalte. Von den fünf Atomen Wasser des Salzes blieb also ein Atom bei  $100^{\circ}$  C. zurück. Als das getrocknete Salz darauf geglüht wurde, verlor es nur 2,54 Proc., nahm aber an Gewicht zu, als das Glühen in einer Atmosphäre von kohlen-saurem Ammoniak fortgesetzt wurde. Durch das Glühen wird das Salz im Wasser unlöslich, durch welches nur kohlen-saures Natron (oder Natronhydrat) ausgezogen wird.

Bei dem Salze mit 7 Atomen Wasser, welches aber noch anhängendes Wasser enthielt und das zu den beiden Versuchen S. 117 angewandt wurde, wurden durch eine Temperatur, welche oft höher war als  $100^{\circ}$  C., 28,36 Proc. und 27,94 Proc. Wasser ausgetrieben. Es ist daher mög-



lich, durch eine lange anhaltende Temperatur dem Salze noch mehr Wasser zu entziehen. Dennoch war das Salz nach dieser Erhitzung noch ganz im Wasser löslich.

**Basisch unterniobsaures Natron.**

Bei der Darstellung des neutralen Natronsalzes erhielt ich einst ein basisches Salz, welches folgende Zusammensetzung zeigte:

		Sauerstoff
Unterniobsäure	46,88	9,25
Natron	16,02	4,11
Wasser (als Verlust)	37,10	32,98
	100,00.	

Es ist dies  $4\text{Na} + 3\text{Nb} + 32\text{H}$  oder vielmehr eine interessante Verbindung von neutralem unterniobsaurem Natron mit Natronhydrat  $3(\text{NaNb} + 7\text{H}) + \text{NaH}^5$ .

Wird dieses Salz bei sehr gelinder Rothglühhitze erhitzt, so verliert es 34,87 Proc. Wasser; wird aber die Hitze um etwas gesteigert, und wendet man namentlich nur für wenige Augenblicke das Gebläse an, so schmilzt das Salz und verliert den ganzen Wassergehalt. Es treibt dann beim Schmelzen die Unterniobsäure alles Wasser aus dem Natronhydrat, was nicht der Fall ist, wenn das neutrale Salz dem starken Rothglühen ausgesetzt wird, da dasselbe bei dieser Temperatur nicht schmilzt.

Wird das nur schwach geglühte Salz mit Wasser gekocht, so erhält man neben einem starken unlöslichen Rückstand eine trübe Lösung, welche aber durch Zusatz einer geringen Menge einer verdünnten Lösung von kohlen-sau-rem Ammoniak klar wird. Die Menge des gewaschenen Rückstandes beträgt 52,05 Proc. vom ungeglühten Salze. Das Gelöste besteht in kohlen-sau-rem Natron und enthält 13,15 Proc. davon oder 7,71 Proc. Natron. Der unlösliche Rückstand wurde durch Schmelzen mit saurem schwefel-sau-rem Ammoniak zerlegt. Er bestand aus 44,48 Proc. Unterniobsäure und aus 8,12 Proc. Natron. Durch diese Ana-

lyse ergibt sich, daß das ungeglühte Salz 15,83 Proc. Natron gegen 44,48 Proc. Unterniobsäure enthalten muß, woraus folgt, daß es noch etwas wasserhaltiger war, als das zur ersten Analyse angewandte.

Nehmen wir an, daß durchs gelinde Rothglühen aus dem Salze der größte Theil des Wassers entfernt, und daß die Hälfte des Natrongehalts in demselben dadurch in Natronhydrat (oder in kohleensaures Natron) verwandelt worden sey, so hat sich das Salz in ein saures unlösliches unterniobsaures Natron  $2\text{Na} + 3\text{Nb}$  und in 2 Atome Natronhydrat verwandelt. Diefs ist indessen nicht ganz vollständig geschehen. Es ist etwas weniger Natronhydrat erzeugt worden, und das unlösliche saure unterniobsaure Natron zeigte bei der Analyse einen etwas größeren Natrongehalt. Wäre die Zersetzung durch gelindes Rothglühen so erfolgt, wie es angegeben worden, so müßte sich der Sauerstoff des Natrons zu dem der Unterniobsäure wie 2:9 verhalten; nach der Analyse aber verhält es sich wie 2:8,44.

Das Natronhydrat scheint gegen das neutrale unterniobsaure Natron eine Verwandtschaft zu zeigen, welche erst durch vieles Wasser aufgehoben werden kann. Wenn man daher die Lösung des neutralen Salzes durch eine Lösung von Natronhydrat fällt, so fällt zugleich mit dem Salze Natronhydrat, von dem noch etwas bei dem Salze bleibt, wenn es mit nicht zu vielem Wasser ausgewaschen wird. Ein solches durch Natronhydrat gefälltes Salz, das auf dem Filtrum mit kaltem Wasser ausgewaschen worden, und sodann durch Pressen zwischen Löschpapier getrocknet worden war, verlor bis zu 100° C. erhitzt 30,23 Proc., und durchs Glühen 32,78 Proc. Wasser. Es hatte folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff
Unterniobsäure	51,57	10,17
Natron	14,18	3,64
Wasser (als Verlust)	34,25	30,44
	<u>100,00.</u>	

Es sind dies ungefähr 14 Atome des neutralen Salzes gegen 1 Atom Natronhydrat; aber die Menge des Wassers ist noch etwas bedeutender, als in dem neutralen Salze und in dem Natronhydrat, wenn wir in diesem nur ein Atom Wasser annehmen.

#### Saures unterniobsaures Natron.

Die Unterniobsäure bildet mit dem Natron nicht nur unlösliche, sondern auch lösliche saure Salze.

Das auflösliche saure unterniobsaure Natron erhält man, wenn man die Säure mit kohlensaurem Natron bei einer nicht zu starken Hitze schmelzt. Behandelt man dann die geschmolzene Masse mit Wasser, so löst dieses das überschüssige kohlensaure Natron und Natronhydrat auf, und wenn beide von dem Rückstand getrennt werden, so ist dieser oft ganz im Wasser löslich.

Das lösliche saure Salz ist aber bei den verschiedenen Bereitungen, nach den verschiedenen Hitzgraden oder vielmehr nach der Dauer des Schmelzens verschieden zusammengesetzt. Je nachdem es weniger oder mehr Säure enthält kann nach dem vorsichtigen Abdampfen bis zur Trockniss noch eine vollständige oder eine nur theilweise Lösung im Wasser erfolgen.

Ich habe mehrere von diesen sauren Verbindungen dargestellt, in der Absicht, sie von einer bestimmten Zusammensetzung zu erhalten. Ich werde die Resultate von mehreren Untersuchungen hier zusammenstellen.

Es wurde Unterniobsäure (aus dem Unterniobchlorid) mit kohlensaurem Natron geschmolzen. Aus der geschmolzenen Masse wurde das überschüssige kohlensaure Natron durch Wasser entfernt, der Rückstand dann im Wasser gelöst, und die Lösung sehr lange aufbewahrt bis sie endlich zu einer undeutlichen Krystallisation anschofs, welche sich klar im Wasser namentlich im warmen auflöste.

Es wurden von dieser Menge zwei Analysen angestellt, die eine geschah vermittelst Schwefelsäure (I), bei der an-

dem wurde die Unterniobsäure vermittelst salpetersauren Quecksilberoxyduls gefällt (II).

	I.	Sauerstoff	II.	Sauerstoff
Unterniobsäure	58,88	11,62	59,20	11,68
Natron	12,33	3,16	13,11	3,36
Wasser	27,66	24,59	27,69	24,61
	98,87		100,00	

Die Natron-Bestimmung ist wohl bei der zweiten die richtigere. Bei der ersten Analyse wurde der Wassergehalt durchs Glühen bestimmt. Durchs Trocknen bei 100° C. verlor das Salz 22,93 Proc. Wasser und durchs Glühen dann noch 4,73 Proc. Durch den Glühverlust kann man bei den sauren Salzen den Wassergehalt wohl richtig bestimmen, weil bei ihnen durchs Glühen kein Natronhydrat entsteht; auch stimmt damit der Verlust bei der zweiten Analyse, der als Wasser angegeben ist, überein.

Das Verhältniß des Sauerstoffs im Natron und in der Unterniobsäure ist in den beiden Analysen nur 1 : 3,73 und 1 : 3,5. Es deutet dies auf kein Salz des Natrons mit der Unterniobsäure nach einem einfachen bestimmten Verhältnisse, wenn man es nicht allenfalls als eine Verbindung von  $9\text{Na}\ddot{\text{N}}\text{bH}' + \ddot{\text{N}}\text{bH}$  und als  $6\text{Na}\ddot{\text{N}}\text{bH}' + \ddot{\text{N}}\text{bH}$  betrachten will.

Ein krystallinisches Salz, das auf ähnliche Weise aus der Unterniobsäure, welche unmittelbar aus den Columbiten erhalten worden war, dargestellt worden war, zeigte bei der Untersuchung folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff
Unterniobsäure	58,55	11,55
Natron	10,65	2,73
Wasser	30,80	27,38
	100,00.	

Auch in dieser Verbindung ist kein sehr einfaches Verhältniß zwischen dem Natron und der Unterniobsäure, wenn man sie nicht für  $12\text{Na}\ddot{\text{N}}\text{bH}' + 5\ddot{\text{N}}\text{bH}$  ansehen will, mit welcher Zusammensetzung der Wassergehalt nicht in Ueber-

einstimmung zu bringen ist, wenn man nicht in der Verbindung das Unterniobsäurehydrat  $3\text{H} + \text{Nb}$  annehmen will.

Ein drittes saures unterniobsaures Natron wurde erhalten, als eine Unterniobsäure, welche unmittelbar aus dem Columbit durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Ammoniak erhalten worden war, mit kohlensaurem Natron zusammen geschmolzt, und die erhaltene Masse wie gewöhnlich mit Wasser behandelt wurde. Es schied sich dadurch ein Rückstand von schleimiger Beschaffenheit ab, der sich aber nach der Trennung von der Lösung des kohlen-sauren Natrons vollständig im Wasser löste. Die Lösung wurde bis auf ein geringes Volumen abgedampft, das sich dabei ausscheidende Salz abfiltrirt, mit kaltem Wasser abgewaschen, und dann zwischen Fliesspapier so lange geprefst, bis dieses nicht mehr befeuchtet wurde.

Das so behandelte Salz löste sich vollständig im Wasser auf. Wurde es aber bei  $100^\circ \text{C}$ . getrocknet, und dann mit Wasser behandelt, so war die Auflösung keine vollständige; es blieb dann ein sehr geringer Rückstand, der sich auch durchs Erhitzen nicht löste.

Da das erhaltene Salz nach einem einfachen bestimmten Verhältniss zusammengesetzt zu seyn schien, so wurde es mehrfachen Untersuchungen unterworfen.

Bis zu  $100^\circ \text{C}$ . erhitzt, verlor es in zwei verschiedenen Versuchen 25,73 und 26,37 Proc. Wasser. Wurde es darauf geglüht, so verlor es noch 5,86 Proc. Wasser.

Es wurden von dem Salze drei Analysen angestellt. Bei der ersten wurde das Salz erst bei  $100^\circ \text{C}$ . erhitzt, und dann geglüht, um den Wassergehalt zu bestimmen. Diefs konnte dadurch mit Genauigkeit geschehen, weil in dem sauren Salze kein Natronhydrat beim Glühen sich bildet, und daher alles Wasser vollständig ausgetrieben wird. Das geglühte Salz wurde dann durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Ammoniak zersetzt.

Bei der zweiten Analyse wurde das bis zu  $100^\circ \text{C}$ . erhitze Salz, das sich nicht mehr ganz vollständig im Wasser

löst, in der Siedhitze durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt.

Da das Salz vor dem Erhitzen bei 100° C. vollständig im Wasser löslich ist, so konnte bei der dritten Analyse aus der wässerigen Lösung die Unterniobsäure durch salpetersaures Quecksilberoxydul gefällt werden.

Die Resultate der Analysen stimmen nicht ganz vollkommen überein. Der Grund davon liegt theils wohl in den Schwierigkeiten der Untersuchung, theils aber ist wohl das nur geprefste Salz nicht immer von ganz gleicher Zusammensetzung gewesen.

	I.	Sauerst.	II.	Sauerst.	III.	Sauerst.
Unterniobsäure	58,80	11,60	58,65	11,57	59,08	11,66
Natron	10,06	2,58	11,14	2,86	10,82	2,78
Wasser	31,59	28,02	30,21	26,85	30,10	26,75
	100,45		100,00		100,00	

In der ersten Analyse verhält sich der Sauerstoff des Natrons zu dem der Unterniobsäure wie 1:4,5. In den andern beiden Analysen ist dieß nicht so der Fall, und es ist etwas mehr Natron vorhanden. Nehmen wir das Resultat der ersten Untersuchung als das richtige an, so ist das Verhältniß des Natrons zur Säure ein ziemlich einfaches  $2\text{Na} + 3\text{Nb}$ . Der Wassergehalt ist indessen ein etwas ungewöhnlicher. Besteht die Verbindung aus neutralem unterniobsaurem Natron und aus Niobsäurehydrat, so müßten im ersteren 7 Atome Wasser angenommen werden, und das Niobsäurehydrat müßte 8 Atome Wasser enthalten  $2(\text{NaNbH}^7) + \text{Nb} + 8\text{H}$ .

Da das neutrale unterniobsaure Natron stärker erhitzt werden kann, als das tantalsaure und das niobsaure Natron, ohne seine Löslichkeit im Wasser zu verlieren, so sind viele Untersuchungen angestellt worden, um die Verbindungen zu untersuchen, die durch Wasser aus dem unterniobsauren Natron ausgezogen werden, das vorher bis zu einer gewissen Temperatur erhitzt worden war.

Ich habe schon angeführt, daß wenn das unterniobsaure Natron bis zu 100° C. erhitzt worden, es sich noch voll-

ständig im Wasser löst. Wird es bis zu  $160^{\circ}$  C. erhitzt, und dann mit Wasser behandelt, so bleibt nur eine außerordentlich geringe Menge eines unlöslichen Rückstandes. Nach einer Erhitzung bis  $180^{\circ}$  bis  $200^{\circ}$  C. ist auch noch der größte Theil des Salzes im heißen Wasser auflöslich, und selbst nach der Erhitzung bei einer Temperatur von  $300^{\circ}$  C. löst sich noch etwas saures unterniobsaures Natron auf, obgleich der allergrößte Theil davon ungelöst zurückbleibt. Aus dem geglühten Salze indessen löst sich nur Natronhydrat oder kohlen-saures Natron auf.

Es wurde eine größere Menge des unterniobsauren Natrons bis zu einer Temperatur von  $180^{\circ}$  C. während 12 Stunden erhitzt. Das erhitzte Salz wurde darauf dreimal mit Wasser ausgekocht und jedesmal dazu ungefähr 150 Grm. Wasser verwendet.

*Erster Auszug.* — Nach dem ersten Auskochen mit Wasser klärte sich die Flüssigkeit nach kurzer Zeit, so daß sie bald filtrirt werden konnte. Sie lief vollständig klar durchs Filtrum. Die filtrirte Flüssigkeit wurde bis zu einem geringen Volumen eingedampft. Das nach dem Erkalten ausgeschiedene Salz wurde mit etwas kaltem Wasser ausgewaschen. Die Menge desselben war nicht bedeutend; es war aber frei von Kohlensäure.

Das lufttrockene Salz verlor durch Trocknen bei  $100^{\circ}$  C. 18,13 Proc. Wasser.

Durchs Glühen in einer Atmosphäre von kohlen-saurem Ammoniak erlitt das getrocknete Salz einen Gewichtsverlust von 5,75 Proc. Mit heißem Wasser behandelt, wurde aus der geglühten Verbindung etwas kohlen-saures Natron ausgezogen. Die Zersetzung des Salzes geschah durchs Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Ammoniak. Das Resultat der Untersuchung des bei  $100^{\circ}$  C. getrockneten Salzes war folgendes:

		Sauerstoff
Unterniobsäure	77,34	15,26
Natron	16,25	4,17
Wasser (als Verlust)	6,41	5,70
	100,00.	



Das Salz ist also ein saures unterniobsaures Natron, und es sind 9 Atome Natron gegen 11 Atome Unterniobsäure in demselben enthalten. Man kann es als eine Verbindung von  $9\text{Na}\ddot{\text{N}}\text{b}\text{H} + 2\text{H}\ddot{\text{N}}\text{b}$  betrachten.

*Zweiter Auszug.* — Das beim ersten Auszuge Ungelöste wurde wiederum längere Zeit mit ungefähr 150 Grm. Wasser gekocht. Das Ungelöste setzte sich jetzt bei weitem langsamer ab, als beim ersten Auszuge, und erst nach zwei Tagen liefs sich die Flüssigkeit vollkommen klar filtriren. Die filtrirte Flüssigkeit wurde bis zur Krystallisation abgedampft, und die sich ausgeschiedene krystallinische Masse mit etwas kaltem Wasser abgewaschen. Die Menge des erhaltenen Salzes war bei weitem beträchtlicher als die vom ersten Auszuge. Das Salz war frei von kohlen saurem Natron

Das Salz verlor bei  $100^{\circ}\text{C}$ . 33,26 Proc.: bei  $200^{\circ}\text{C}$ . 36,12 Proc.: bei  $250^{\circ}\text{C}$ . 36,33 Proc. und bei  $300^{\circ}\text{C}$ . 37,00 Proc.; beim Glühen darauf 37,35 Proc. am Gewicht. Als das Salz mit kohlen saurem Ammoniak geglüht, und dann mit Wasser behandelt wurde, löste dieses kohlen saures Natron auf, das mit Chlorwasserstoffsäure behandelt eine sehr geringe Menge von Unterniobsäure absetzte. Die Zusammensetzung des bei  $100^{\circ}\text{C}$ . getrockneten Salzes war im Hundert:

		Sauerstoff
Unterniobsäure	72,54	14,31
Natron	18,68	4,82
Wasser	8,78	7,80
	100,00.	

Das Salz ist also neutrales unterniobsaures Natron. Es geht hieraus hervor, dafs, wenn das unterniobsaure Natron nach einem Erhitzen über  $100^{\circ}\text{C}$ . sehr lange Zeit mit Wasser in Berührung gewesen ist, dieses endlich neutrales Salz aus demselben auszieht. Dasselbe scheint auch der Fall zu seyn, wenn Unterniobsäure mit kohlen saurem Natron bei Rothglühhitze geschmolzen, sodann durch Wasser der grösste Theil des kohlen sauren Natrons aus der ge-



schmolzenen Masse ausgezogen wird, und der Rückstand sehr lange Zeit mit Wasser in Berührung bleibt.

Das bei 100° C. getrocknete Salz enthielt mehr als ein Atom Wasser. Unstreitig war es wohl nicht lange genug jener Temperatur ausgesetzt gewesen.

Die unlösliche Verbindung, welche bei der Behandlung des in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak geglühten Salzes mit Wasser zurückblieb, bestand nach der Untersuchung im Hundert aus:

		Sauerstoff
Unterniobsäure	81,20	16,02
Natron	17,60	4,51
	<u>98,80.</u>	

Es ist dieß ein saures Salz, dessen empirische Zusammensetzung durch  $6\text{Na} + 7\text{Nb}$  ausgedrückt werden kann.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten Salzes, das nach dem Trocknen vollständig im Wasser auflöslich war, vermittelt einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul gab folgendes Resultat:

		Sauerstoff
Unterniobsäure	72,27	14,36
Natron	19,12	4,91
Wasser	8,60	7,65
	<u>100,00.</u>	

Ich will hier noch bemerken, daß das bei 100° C. getrocknete Salz auch noch durch Glühen mittelst Chlorammoniums zerlegt wurde. Diese Art der Analyse glückt indessen nicht vollständig; ist nämlich bei dem Erhitzen mit Salmiak ein Theil des Salzes unzersetzt geblieben, so wird derselbe nach dem Glühen durch ein erneutes Glühen mit Salmiak schwer zersetzt. Wenn daher das Geglühte mit Wasser behandelt wird, so kann man nicht sicher seyn, daß die ungelöst bleibende Unterniobsäure nicht noch etwas Natron enthalte. Sie muß daher mit saurem schwefelsaurem Ammoniak zusammengeschmolzen werden, wodurch die Untersuchung erschwert wird.

**Dritter Auszug.** — Der nach dem zweiten Auszug mit Wasser zurückgebliebene Rückstand wurde zum dritten Male mit Wasser ausgekocht. Jetzt aber setzte sich das Ungelöste nicht mehr ab, sondern es bildete mit der Flüssigkeit eine Milch, die selbst nach einem Stehen von 4 bis 5 Wochen keine vollständig klare Flüssigkeit gab und sich nur mühsam filtriren liefs. Die filtrirte Flüssigkeit wurde daher mit Alkohol versetzt, wodurch ein voluminöser Niederschlag entstand, der nach dem Filtriren mit Alkohol ausgewaschen wurde. In der getrennten Flüssigkeit war keine Unterniobsäure mehr enthalten.

Die Untersuchung der erhaltenen Verbindung konnte kein reines Resultat geben, denn sie war eine Mischung von dem im Wasser aufgelösten Salze und dem darin Suspendirten, welche gemeinschaftlich durch Alkohol gefällt worden waren. Es war daher auch eine saure Verbindung. Wurde dieselbe bei 100° C. getrocknet, und dann geglüht, zuletzt in einer Atmosphäre von kohlenisaurem Ammoniak, so konnte Wasser aus dem Geglühten kein kohlenisaures Natron ausziehen, wie überhaupt nicht bei den sauren Verbindungen der unterniobsauren Alkalien. Der Glühverlust, der 6,32 Proc. betrug, zeigte daher die richtige Menge des Wassers an. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

		Sauerstoff
Unterniobsäure	77,54	15,30
Natron	15,80	4,05
Wasser	6,32	5,62
	99,66.	

Die Verbindung hat merkwürdiger Weise die Zusammensetzung des Salzes vom ersten Auszuge, nämlich die:  $9\text{Na} + 11\text{Nb} + 11\text{H}$ , und kann wie dies als  $9\text{NaNbH} + 2\text{H}\text{Nb}$  angesehen werden.

Hätte das Suspendirte von dem wirklich im Wasser Aufgelösten getrennt werden können, so würde sich wahrscheinlich gezeigt haben, dafs dieses aus neutralem Salze besteht.

Wenn man durch die Lösung des krystallisirten unterniobsauren Natrons in Wasser von gewöhnlicher Temperatur einen Strom von *Kohlensäuregas* leitet, so erhält man in langer Zeit keine Fällung. Erst nach drei Tagen entstand eine geringe Trübung die durch achttägiges Hindurchleiten des Gases nur wenig sich vermehrte. Nachdem das Gas während 12 Tage durch die Lösung geströmt hatte, hatte sich scheinbar noch kein bedeutender Niederschlag gebildet. Als das Ganze 8 Tage hindurch gestanden hatte, fing der Niederschlag an sich abzusondern, und die darüber stehende Flüssigkeit wurde klar. Die Fällung war von so voluminöser Beschaffenheit, daß sie, in der Flüssigkeit vertheilt, darin sehr lange suspendirt blieb, und derselben ein gelatinöses Ansehen mittheilte. Auch nach dem Filtriren und Auswaschen behielt sie diese gelatinöse Beschaffenheit. Das Auswaschen geschah mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit enthielt keine Unterniobsäure, und wurde durch Schwefelsäure nicht getrübt. Die Kohlensäure hatte die Unterniobsäure daher vollständig aus der Lösung des Natronsalzes gefällt. Durchs Auswaschen löste sich nur eine sehr unbedeutende Menge des Niederschlags auf.

Wegen der gelatinösen Beschaffenheit des Niederschlags trocknete er nur außerordentlich langsam, und behielt lange seine Durchscheinheit bei. Bei 100° getrocknet ähnelte er getrocknetem Eiweiß.

1,072 Grm. des bei 100° getrockneten Niederschlags hinterließen nach dem Glühen einen Rückstand von 0,983 Grm. Beim ersten Erhitzen decrepitirte die Substanz außerordentlich stark. Beim Glühen konnte keine Lichterscheinung bemerkt werden.

Mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen wurden aus der geglühten Verbindung 0,928 Grm. Unterniobsäure erhalten.

Die Zusammensetzung des sauren unterniobsauren Natronsalzes.  
Poggendorff's Annal. Bd. CXIII.

atrons, das aus der Lösung des neutralen Salzes durch Kohlensäuregas gefällt wurde, ist daher:

		Sauerstoff
Unterniobsäure	86,57	17,07
Natron	5,13	1,31
Wasser	8,30	7,38
	<u>100,00.</u>	

Die Verbindung ist wohl  $\text{Na} + 4\text{Nb} + 6\text{H}$ ; sie enthält nach der Untersuchung etwas mehr Unterniobsäure, als nach dieser Formel erfordert wird.

Die Lösung der Unterniobsäure in Alkalien verhält sich gegen Kohlensäure ähnlich der alkalischen Lösung der Kieselsäure, aus welcher die Kieselsäure durch Kohlensäure eben so langsam abgeschieden wird.

Wenn man Unterniobsäure mit kohlenisaurem Natron schmelzt, und die Menge der verjagten Kohlensäure bestimmt, so ergibt sich, daß wie bei der Tantalsäure und bei der Niobsäure ein sehr basisches Salz entstanden ist. Aber bei der Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser, löst sich neutrales Salz neben Natronhydrat und überschüssigem kohlenisaurem Natron auf.

Bei diesen Schmelzungen wurde, wie ich dieß bei ähnlichen Versuchen immer gethan habe, zuerst in einem tarirten Platintiegel kohlenisaures Natron geschmolzen, sodann gewogen, dann die Unterniobsäure darauf geschüttet, das Ganze wiederum gewogen, und nun dasselbe so lange zusammen geschmolzen, bis bei erneuten Wägungen kein Gewichtsverlust mehr stattfand.

Bei allen diesen Versuchen findet eine Ungenauigkeit statt, worauf ich erst später aufmerksam wurde. Erhitzt man nämlich nach dem Abwägen des kohlenisauren Natrons und der metallischen Säure das Ganze sehr wenig, daß es sehr schwach glüht, und nicht zum Schmelzen gebracht wird, so bemerkt man sonderbarer Weise eine Gewichtszunahme, wenn auch nur eine geringe.

Der Grund dieser Erscheinung ist offenbar der, daß das

kohlensaure Natron durchs Schmelzen eine sehr geringe Menge von Kohlensäure verliert<sup>1)</sup>). Wird es dann mit der Säure schwach geglüht, so wird diese geringe Menge wieder aufgenommen, wodurch das Gewicht des Ganzen sich vermehrt, und ein Gewichtsverlust, und sogleich ein bedeutender, tritt erst ein, wenn das Ganze bis zum anfangenden Schmelzen gebracht worden ist.

Es ist daher zweckmäßig, diese Versuche so einzurichten, daß man, nachdem man die metallische Säure auf das kohlensaure Natron geschüttet hat, so lange schwach erhitzt, als noch eine kleine Gewichtsvermehrung bemerkt wird, und von dem nun erhaltenen Gewichte dann das nach dem mehrmaligen Schmelzen verminderte Gewicht der Masse abzieht. Wenn übrigens das kohlensaure Natron bei möglichst geringer Hitze geschmolzen worden, so verliert es nicht wahrnehmbar Kohlensäure.

Auch beim Schmelzen der Unterniobsäure mit kohlensaurem Natron bemerkt man, daß das Gewicht der geschmolzenen Masse nur dann erst constant wird, wenn dieselbe eine klare Flüssigkeit bildet und keine Blasen mehr emporsteigen. Im Anfange des Schmelzens sieht man deutlich im geschmolzenen kohlensauren Natron eine ungelöste Masse, die sich durch wiederholtes Schmelzen vermindert und endlich ganz verschwindet. Man muß bei wiederholten Schmelzungen das Geschmolzene rasch abkühlen, weil während des langsamen Erkaltes Kohlensäure wiederum aufgenommen werden kann.

Die meisten Schmelzungen der Unterniobsäure mit dem kohlensauren Natron wurden ohne Anwendung des Gebläses angestellt. Die Unterniobsäure schmilzt leichter mit dem kohlensauren Natron zusammen, als die Tantalsäure und die Niobsäure.

I. 2,0585 Grm. kohlensaures Natron mit 0,4675 Grm. Unterniobsäure zusammengeschmolzen veranlafsten eine Ent-

1) Pogg. Ann. Bd. 86, S. 114.

wicklung von 0,216 Grm. Kohlensäure. Da aber das gemeinschaftliche Gewicht des kohlensauren Natrons und der Unterniobsäure im Anfange der Erhitzung um 0,007 Grm. zunahm, so war die Menge der entwichenen Kohlensäure wohl 0,223 Grm.

II. Aus 4,742 Grm. kohlensaurem Natron verjagten 0,930 Grm. Unterniobsäure 0,452 Grm. Kohlensäure, welche Zahl indessen zu 0,460 Grm. erhöht werden muß, da das Gewicht der Masse sich um 0,008 Grm. beim Erhitzen vermehrte.

III. 3,895 Grm. kohlensaures Natron und 0,565 Grm. Unterniobsäure wogen nach einem oftmaligen Schmelzen 4,176 Grm. Die Menge der entwichenen Kohlensäure war indessen nicht 0,284 Grm. sondern 0,290 Grm.

IV. 4,013 Grm. kohlensaures Natron und 0,743 Grm. Unterniobsäure wogen nach dem Schmelzen 4,382 Grm. Das kohlensaure Natron war zuerst bei möglichst gelinder Hitze geschmolzen worden und deshalb fand bei geringer Erhitzung mit der Säure keine Gewichtsvermehrung statt.

V. Aus 5,252 Grm. kohlensaurem Natron wurden durch 0,656 Grm. Unterniobsäure 0,342 Grm. Kohlensäure ausgetrieben. Bei diesem Versuche war ein Gebläse angewandt worden, wodurch er in kurzer Zeit vollendet war.

VI. Durch 0,885 Grm. Unterniobsäure wurden aus 7,720 Grm. kohlensaurem Natron 0,342 Grm. Kohlensäure verjagt. Auch hierbei wurde das Gebläse zu Hülfe genommen.

VII. 3,500 Grm. kohlensaures Natron und 0,271 Grm. Unterniobsäure wogen nach oftmaligem Schmelzen 3,634 Grm.

VIII. 0,464 Grm. Unterniobsäure und 5,737 Grm. kohlensaures Natron wogen nach Austreibung der Kohlensäure 5,973 Grm.

IX. 2,976 Grm. kohlensaures Natron und 0,370 Grm. Unterniobsäure wogen 3,164 Grm. nach oftmaligem Schmelzen.

In diesen Versuchen wurde nur bei dem Versuch VI eine Unterniobsäure angewandt, welche unmittelbar aus den

Columbiten durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali dargestellt worden war. In den übrigen Versuchen, die zum Theil schon vor langer Zeit angestellt worden waren, wurde die Säure aus dem Chlorid benutzt. In den Versuchen I, II, V, VII, VIII und IX war das Unterniobchlorid aus der Säure des Columbits von Baiern bereitet worden, zu dem Versuche IV war dasselbe aus dem nordamerikanischen Columbit dargestellt und bei dem Versuche III aus dem Samarskit erhalten worden.

Der Sauerstoff der ausgetriebenen Kohlensäure verhält sich zu dem der angewandten Unterniobsäure folgendermaßen:

Versuche.	Sauerstoff in der angewandten Unterniobsäure.	Sauerstoff in der ausgetriebenen Kohlensäure.	Verhältniß des Sauerstoffs der Unterniobsäure zu dem der Kohlensäure.
I	0,092	0,162	1 : 1,76
II	0,183	0,334	1 : 1,85
III	0,111	0,211	1 : 1,90
IV	0,146	0,272	1 : 1,86
V	0,129	0,249	1 : 1,93
VI	0,175	0,320	1 : 1,83
VII	0,053	0,100	1 : 1,90
VIII	0,091	0,166	1 : 1,82
IX	0,073	0,132	1 : 1,81

Man kann wohl annehmen, daß wenn alle Fehler bei diesen Versuchen hätten vermieden werden können, die beiden Sauerstoffmengen sich wie 1:2 verhalten haben würden. Das unterniobsaure Natron, welches sich durch langes Zusammenschmelzen der Unterniobsäure mit kohlen-saurem Natron bildet, ist daher von der Zusammensetzung  $3\text{Na} + \text{Nb}$ . Beim Behandeln mit Wasser zersetzt es sich in neutrales Salz, während 2 Atome Natronhydrat frei werden.

Die Verbindungen des Natrons mit der Unterniobsäure, welche man wohl annehmen kann, sind daher folgende:

- 1)  $3\text{Na} + \text{Nb}$  durch langes Schmelzen der Säure mit kohlensaurem Natron erzeugt.
- 2)  $4\text{Na} + 3\text{Nb}$ .
- 3)  $\text{Na} + \text{Nb}$ , das neutrale Salz.
- 5)  $2\text{Na} + 3\text{Nb}$ , das einzige saure Salz von einem einfachen bestimmten Verhältniß; die anderen sauren Salze sind Mischungen.

(Schluß folgt.)

## VII. Ueber die Atomgewichte des Chroms, Arsens und Antimons; von F. Kessler.

In einer, im 95. Bande dieser Annalen, Seite 204 bis 225 veröffentlichten Abhandlung habe ich, obgleich nicht durch die Ueberschrift angedeutet, so doch durch planmäßig angestellte Versuche zu bestimmen gesucht: die Atomgewichte des Chroms, Arsens und Antimons. Indem ich damals, wie es mir jetzt scheint, diese Versuche nicht erschöpfend discutirt habe, beabsichtige ich in dem Folgenden zunächst eine eingehendere Besprechung einiger derselben zu liefern und sodann als Fortsetzung jener Arbeit überhaupt weitere, theils bestätigende, theils rectificirende Versuche mitzutheilen, welche sich nicht allein auf die Atomgewichte der genannten Stoffe, sondern auch auf einige, bisher nicht genauer studirte Reactionen von Verbindungen derselben beziehen. Namentlich aber lenke ich damit die Aufmerksamkeit auf das Atomgewicht des Antimons, welches von mir, nach den früheren Versuchen zu 123,7, darauf von Schneider<sup>1)</sup> zu 120,3, dann von Dexter<sup>2)</sup> zu 122,34 bestimmt wurde, und welches sich nun nach meinen späteren Versuchen als durch-

1) Pogg. Ann. Bd. 98, S. 293.

2) Pogg. Ann. Bd. 100, S. 563.



aus übereinstimmend mit dem von Dexter gefundenen herausstellt.

Da es auffallend erscheinen könnte, daß ich bei Anstellung meiner Versuche die der genannten Mitarbeiter dieses Themas so wenig berücksichtigt habe — aber auch nur aus diesem Grunde bemerke ich im Voraus, daß ich die meinigen sämmtlich im Sommer und Herbst 1855 im Laboratorium des Königl. Gewerbeinstituts zu Berlin ausgeführt habe.

Bei diesen Atomgewichtsbestimmungen, wie auch theilweise bei meinen früheren, verfuhr ich im Allgemeinen so, daß ich die Mengen der sich zersetzen sollenden Stoffe vorher nahezu in dem erforderlichen Verhältniß abwog und den nach erfolgter Reaction noch vorhandenen Überschufs des einen oder andern in der Flüssigkeit durch zwei normirte Lösungen von zweifach chromsaurem Kali und von Eisenchlorür bestimmte. Das Verfahren war also nicht rein volumetrisch, sondern die Gewichtsanalyse und die volumetrische wurden hierbei in derselben Weise combinirt, wie es von Marignac mit so ausgezeichnetem Erfolge bei seinen Atomgewichtsbestimmungen des Chlors, Kaliums, Silbers u. s. w. geschehen ist. Ohne, bei der mangelhaften persönlichen Ausführung meiner Versuche, im mindesten einen Vergleich mit jenen beanspruchen zu wollen, darf ich es doch als einen Vortheil dieser Methode vor der Fällungsanalyse bezeichnen, daß hierbei keine festen Substanzen sich bilden, welche wie selbst das Chlorsilber, kleine Mengen der aufgelösten aus der Flüssigkeit entfernen, wogegen ein Nachtheil allerdings in der Schwierigkeit besteht, das Ende der Reaction scharf zu beurtheilen.

Man bedient sich zu diesem Zwecke bekanntlich entweder eines in die Flüssigkeit gebrachten fremden Stoffes, an welchem eine Veränderung sichtbar wird, sobald die Reaction der Hauptstoffe vollendet ist; oder man nimmt, namentlich gegen das Ende der Reaction, welches man bei abgewogenen Mengen ungefähr schon kennt, einen verschwindend kleinen Theil der Flüssigkeit (Tropfen) heraus

und läßt diesen außerhalb desselben auf eine dritte Substanz reagiren; oder endlich, man beurtheilt ohne weiteres Einmischen noch Fortnehmen, allein nach einer Farbenänderung (auch Entstehen oder Vergehen einer Farbe) das Ende der Reaction.

Da für die Anwendung der erstgenannten Methode sich mir kein geeigneter Stoff darbot, indem die meisten entweder fast eben so leicht als arsenichte Säure und Antimonoxyd von Chromsäure oxydirt werden, so habe ich bei allen Versuchen die zweite angewendet; nämlich die zu untersuchende Flüssigkeit so lange mit der Chromsäurelösung vermischt, bis die vorherrschend gelbe und bleibende Färbung anzeigte, daß keine reducirende Substanz mehr vorhanden sey, sodann Eisenchlorürlösung bis zum Eintreten und endlich wieder Chromsäurelösung bis zum Verschwinden der Fällung von Berlinerblau aus Kaliumeisencyanidlösung zugesetzt. Neben dieser aber habe ich, besonders bei den Versuchen über Antimon, auch noch die dritte Methode befolgt. Wenn nämlich der größte Theil des Antimonoxys schon zu Säure durch chlorsaures Kali oxydirt ist, und daher die Menge der zur vollständigen Oxydation hinzuzufügenden Chromlösung gering, so läßt sich mit ziemlicher Schärfe der Moment bestimmen, wo die entschiedene blaugrüne Lösung des Chromoxys durch Zusatz der nun nicht mehr reducirt werdenden und bekanntlich so stark färbenden Chromsäure den Uebergang nach gelbgrün zeigt. Eine vollständige Sicherheit gewährt dieses Verfahren noch durch folgendes Hilfsmittel: Ich behalte etwa den vierten Theil der zu behandelnden Flüssigkeit zurück, und setze diesen erst zu dem Rest, wenn hier der Farbenwechsel eingetreten ist. Sodann theile ich wieder in etwa gleiche Theile und setze zu dem einen so lange Chromsäurelösung, bis die Farbe desselben, verglichen mit der des andern, in gelbgrün übergegangen ist, vermische wieder und wiederhole diese Operationen so oft, bis auf Hinzufügung einer möglichst kleinen Quantität Chromsäurelösung der Farbenwechsel eintritt.

Nur die in Bezug auf Beleuchtung ungünstige Lage meines Arbeitslocales, veranlaßte mich die Resultate dieses Verfahrens, wo ich es anwendete, mit »*vorläufig*« zu bezeichnen. Der Sicherheit wegen habe ich nach Erlangung derselben die Antimonflüssigkeiten immer mit soviel Chromsäurelösung versetzt, daß sie entschieden gelb wurden, sodann mit Wasser verdünnt, und mit Eisenchlorür und Chromsäure titirt. Das hierdurch erlangte Resultat, unter »*schließlich*« angeführt, diente allein als Basis zur Berechnung.

#### Atomgewicht des Chrms.

Das Atomgewicht des zweifach chromsauren Kalis hatte ich durch die Versuche (1) bis (3) meiner früheren Arbeit zu 147,52 vorläufig bestimmt. Zu einer solchen Bestimmung wurde ich genöthigt durch die Bemerkung, daß nicht, wie es das Atomgewicht des Chrms = 26,7 verlangt haben würde, beinahe gleiche Mengen arsenichter Säure und zweifach chromsaures Kali sich gegenseitig zerlegen, sondern daß auf 100 Theile arsenichter Säure immer nur etwa 99 Theile des Chromsalzes verbraucht werden. Nach dieser *vorläufigen* Bestimmung richtete ich meine Normallösung von 0,00615 Grm. pro Cubikcentim. Gehalt an Chromsalz und indem ich zu der *endlichen* Bestimmung Chromsalz anwendete, welches, namentlich von seinem Feuchtigkeitsgehalte noch sorgfältiger als das erste befreit war, fand ich durch die Versuche (4) bis (9) meiner früheren Arbeit das Atomgewicht desselben von 147,16 bis 147,55 im Mittel: 147,32. Setzt man  $K = 39,12$  (Marignac), so folgt daraus:

$$Cr = 26,1.$$

Es enthalten aber ferner auch die, noch nicht für die Atomgewichtsbestimmung des Chrms herangezogenen Versuchsreihen (10) bis (15) und (16) bis (27) Daten zu einer solchen. Der Unterschied derselben von den erstgenannten besteht darin, daß dort eine Lösung von Eisenchlorür von immer gleich bleibender Menge, hier aber arsenichte Säure, in, von 1 bis 6 Grm. resp. 1 bis 10 Grm., steigenden Quantitäten, einerseits mit zweifach chromsaurem

Kali, anderseits mit chlorsaurem Kali verglichen wurde. Zur Offenlegung möglicher Fehler der Methode liefern also die beiden letzten Reihen noch mehr Gelegenheit als die erste.

Indem ich die drei ersten Spalten der früheren Reihe (10) bis (15), welche die Versuchsangaben enthalten, hier unter  $\alpha$ , I bis VI noch einmal anführe, stelle ich in die vierte Spalte die Menge der Gramme, und in die fünfte die Menge der Theile zweifach chromsauren Kalis, welche auf 100 Theile der angewendeten arsenichten Säure verbraucht wurden.

Reihe $\alpha$ .					
	Arsenichte Säure. Grm.	Zweifach chromsaures Kali. Grm.	Chromsalzlö- sung zu 0,00615 Grm. Salz. Cubikcentim.	Salz in Summa. Grm.	Theile des Salzes ver- braucht auf 100 Theile arsenichter Säure.
I	1,0108	1	+0,4	1,0025	98,95
II	1,4055	1,4	—1,0	1,3939	98,94
III	2,0112	2	—0,9	1,9945	99,17
IV	2,8051	2,8	—3,8	2,7766	98,98
V	4,0007	4	—5,7	3,9640	99,08
VI	6,0061	5,9956	—6,6	5,9553	99,15.

Also 98,94 bis 99,17, im Mittel 99,04 Theile zweifach chromsaures Kali auf 100 Theile arsenichter Säure.

In der folgenden Reihe,  $\beta$ , I bis VII führe ich ebenso die drei ersten Spalten der früheren Versuche (16) bis (27) an und berechne die Zahlen der vierten Spalte, indem ich 147,32 Theile zweifach chromsaures Kali in der Oxydation äquivalent 122,57 : 2 Theilen chlorsauren Kalis setze, was jedenfalls nahezu richtig ist und wenn nicht genau, doch bei der verhältnißmäßig kleinen hinzugekommenen Menge des Chromsalzes eine verschwindend kleine Aenderung des Resultats herbeiführen würde.

Reihe $\beta$ .					
	Arsenichte Säure. Grm.	Chlorsaures Kali. Grm.	Chlorsalzlö- sung zu 0,00615 Grm. Salz. Cubikcentim.	Chlorsaures Kali in Summa. Grm.	Theile Chlor- saurer Kali verbraucht auf 100 Theile arsenichter Säure.
I	2,5	1	+11,3	1,0289	41,156
II	2,5	1	+10,9	1,0279	41,116
III	1,407	0,5249	+21,4	0,5797	41,200
IV	2,4438	0,9972	+4,3	1,0082	41,255
V	1,0745	0,4015	+16,1	0,4427	41,201
VI	1,7955	0,708	+11,6	0,7377	41,086
VII	3,5569	1,4365	+11,3	1,4654	41,199
VIII	7,0103	2,8615	+11,1	2,8899	41,224
IX	5,006	2,0175	+17,2	2,0605	41,161
X	10,0127	4,05	+29,1	4,1245	41,193
XI	5,0147	2,0221	+16,2	2,0636	41,149
XII	10,0174	4,0607	+22,7	4,1188	41,126

Also 41,086 bis 41,255, im Mittel 41,173 Theile chlor-  
saurer Kali auf 100 Theile arsenichter Säure.

Combinire ich zuerst, um die möglichst entfernten Werthe  
für das Atomgewicht des Chroms aus diesen beiden Reihen  
zu erhalten. *A*, die Resultate  $\alpha$  min. mit  $\beta$  max., *B*,  $\alpha$  max.  
mit  $\beta$  min. und sodann *M*,  $\alpha$  Mittel mit  $\beta$  Mittel, so er-  
giebt sich:

In der Oxydation sind aequivalent:		Atomgewicht	
Zweifach chrom- saurer Kali.	Chlorsaures Kali.	des zweifach chromsauren Kalis.	Atomgewicht des Chroms.
<i>A</i>	98,94	146,98	25,93
<i>B</i>	99,17	147,92	26,40
<i>M</i>	99,04	147,42	26,15.

Die hier gefundene Mittelzahl,  $\text{Cr} = 26,15$ , stimmt also  
sehr genau mit der aus meinen beiden früheren Parallel-  
Reihen, mittelst Eisenchlorür sich ergebenden: 26,1 über-  
ein. Dafs sie aber überhaupt der Wahrheit viel näher liegt  
als die bis jetzt sehr allgemein angenommene: 26,7, dafür  
möchte noch sprechen ihre nähere Uebereinstimmung mit

den beiden, zwar ältesten, aber doch wohl besten Bestimmungen Anderer. Sowohl Peligot als Berlin <sup>1)</sup> durch die doppelte Analyse des chromsauren Silberoxyds, erhielten nämlich 1845 die Zahl 26,3, während später Moberg <sup>2)</sup> 26,7 bis 26,9, Lefort <sup>3)</sup> (von Berlin <sup>4)</sup>) richtig berechnet) 26,5, Wildenstein <sup>5)</sup> 26,75 fanden. Die beiden letzten Analytiker nahmen aber, der eine als Ausgangs-, der andere als Endpunkt bei ihren Versuchen den chromsauren Baryt, aus kalihaltiger Lösung gefällt, von welchem Salze es in diesen beiden Fällen durchaus nicht erwiesen ward, daß es nicht eben so bedeutende Mengen fixer Bestandtheile aus den Lösungen niederschlägt wie der ihm sehr ähnliche schwefelsaure Baryt. Die höchst wahrscheinliche Verunreinigung dieses Salzes mit Kali mußte aber, abgesehen von dem möglicherweise durch Glühen alkalisch gewordenen Chlorbarium Wildensteins das Atomgewicht des Chroms zu hoch ergeben. Die Bestimmung Mobergs aber stützt sich gar auf die Zusammensetzung eines Salzes, dessen Wassergehalt in der Luft zu- und im Exsiccator abnimmt, möchte also wohl nach beiden Seiten hin unsicher seyn.

#### Atomgewicht des Arsens.

Das Atomgewicht des Arsens hatte ich in meiner früheren Abhandlung aus den Versuchen (10) bis (15) zu 75,08, aus (16) bis (27) zu 75,24 berechnet. Bei der jetzigen Revision dieser Rechnungen habe ich aber gefunden, daß in Folge eines Rechnungs-Fehlers aus den Nummern (10) und (11) die Atomgewichte der arsenichten Säure 99,02 und 99,03 nicht den Versuchsdaten entsprechen, sondern die richtigen Zahlen 99,2 und 99,3, oder genauer 99,23 und 99,26 sind. In Folge dieser Correction erhöht sich die erst-

1) Berzelius Lehrbuch der Chemie Aufl. 5, Bd. 3, S. 1206.

2) Journ. für prakt. Chem. Bd. 43, S. 114.

3) Ebendasselbst Bd. 51, S. 261.

4) Ebendasselbst Bd. 71, S. 191.

5) Ebendasselbst Bd. 59, S. 27.

gefundene Mittelzahl für As von 75,08 auf 75,15, differirt also nur noch um 0,09 von der zweiten.

Man könnte aber gegen diese Bestimmungen überhaupt den Einwurf machen, daß ich überall die arsenichte Säure mittelst Kali in Lösung brachte, und diese Lösung bekanntlich allmählich Sauerstoff aus der Luft anziehe. Um die Größe dieser Fehlerquelle nach Zeit und Temperatur ungefähr zu ermitteln, stellte ich folgende vergleichende Versuche an:

#### Reihe $\gamma$ .

I. 2,0376 Grm. arsenichte Säure, in Kali gelöst, die Lösung sogleich mit Chlorwasserstoffsäure übersättigt und mit einer Lösung von 2,044 Grm. zweifach chromsauren Kalis vermischt verbrauchten beim Titriren — 3,8 Cub. Cent. Chromsalzlösung. Also 100 Theile arsenichte Säure 99,17 Theile Chromsalz.

II. 2,04 Grm. arsenichte Säure, in Kali gelöst, die Lösung zwei Stunden in einem offenen Glase, im Wasserbad erhitzt, wobei sie mehrmals eintrocknete, dann angesäuert und mit 2,044 Grm. gelöstem Chlorsalz vermischt verbrauchten beim Titriren — 5,6 Cubikcentim. Chromsalzlösung. Also 100 Theile arsenichter Säure verbrauchten 98,51 Theile Chromsalz.

III. 2,0274 Grm. arsenichte Säure, in Kali gelöst, die Lösung einen Tag lang mit großer Oberfläche der Luft ausgesetzt, sodann angesäuert und mit 2,046 Grm. gelöstem Chromsalz vermischt, verbrauchten beim Filtriren — 3,5 Cubikcentim. Chromsalzlösung. Also 100 Theile arsenichter Säure verbrauchten 98,80 Theile Chromsalz.

Aus der Vergleichung dieser drei Versuche läßt sich schließen, daß die Oxydation der arsenichten Säure in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam, in höherer Temperatur zwar schneller, vor sich geht, daß aber, während einer Stunde und bei möglichst unbehindertem Zutritt der Luft (gegen die höchste Versuchszahl der Reihe  $\alpha$ , 99,17 Proc. gehalten) höchstens  $\frac{2}{3}$  Proc. arsenich-



ter Säure oxydirt werden. Demnach kann man wohl die, bei einer zwei Minuten dauernden Auflösung, im Kolben stattfindende Oxydation der arsenichten Säure vernachlässigen.

Um indessen auch einige von dieser kleinen Fehlerquelle ganz befreite Versuche anzustellen, löste ich die in Folgendem angeführten Mengen von arsenichter Säure in saurer Auflösung mit denen des Chromsalzes zusammen und titrirte sodann. Die Lösung enthielt bei I, II und III Schwefelsäure, bei IV Chlorwasserstoffsäure, bei V saures schwefelsaures Ammoniak.

	Arsenichte Säure. Grm.	Zweifach chromsaures Kali. Grm.	Reihe $\delta$ .		Theile des Salzes ver- braucht auf 100 Theile arsenichte Säure.
			Chromsalzlö- sung zu 0,00615 Grm. Salz. Cubikcentim.	Salz in Summa. Grm.	
I	2	2	— 3	1,9815	99,08
II	1,5005	1,5012	— 2,4	1,4864	99,06
III	3,001	3,052	— 12,7	2,9739	99,10
IV	0,9755	0,9955	— 4,9	0,9654	98,97
V	2,001	2	— 3,2	1,9803	98,97.

Die Mittelzahl ist 99,04, also genau gleich der aus der Versuchsreihe  $\alpha$  sich ergebenden.

Verhalten der arsenichten Säure und der Chromsäure  
in alkalischer Lösung.

Zu der Auffindung des eigenthümlichen Verhaltens der arsenichten Säure gegen Chromsäure in alkalischer Lösung gab mir eine Reihe von Versuchen Veranlassung, welche ich zuerst anstellte um eine der Reihe  $\beta$ , wo chlorsaures Kali und arsenichte Säure in alkalischer Lösung zusammengebracht wurden, parallele hinzustellen. Indem sich hierbei jedoch keine genügende Uebereinstimmung, sondern vielmehr eine mit der absoluten Menge der Substanzen relativ zunehmende Menge von Chromsalz ergab, hielt ich mich, obgleich die Ursache des Fehlers nicht sofort erkennend, doch für berechtigt, an Stelle derselben die Versuchsreihe  $\alpha$



treten zu lassen, welche in sofern eigentlich der Reihe  $\beta$  mehr correspondirend war, als bei beiden dann erst eine Oxydation der arsenichten Säure in saurer Lösung eintrat. Denn chloresaurer Kali wird in alkalischer Lösung durch kein Reductionsmittel zu Chlorkalium reducirt, während beim Vermischen gleicher (Oxydations-) Aequivalente arsenichter Säure und chromsauren Kalis, in concentrirten Lösungen wenigstens, augenblicklich eine vollständige Reduction des letzteren einzutreten scheint.

Bei gleichzeitiger Auflösung der arsenichten Säure und des Chromsalzes in Kalilauge hatte sich nämlich ergeben:

Reihe  $\alpha$ .

	Arsenichte Säure. Grm.	Zweifach- chromsaures Kali Grm.	Chromsalz- lösung zu 0,00615 Grm. Salz. Cubikcentim.	Chromsalz in Summa: Grm.	Theile Chrom- salz verbraucht auf 100 Th. arsenichter Säure.
I	0,9157	0,9233	— 3,8	0,8999	98,27
II	1,5182	1,4996	— 0,6	1,4959	98,53
III	2,2018	2,2201	— 8,2	2,1697	98,54
IV	3,2126	3,1996	— 4,6	3,1713	98,71
V	4,5596	4,5718	— 9,2	4,5152	99,03

Hierbei waren wohl die Mengen des zugesetzten Kalihydrats, nicht aber die des zur Auflösung verwendeten Wassers den Mengen der arsenichten Säure proportional, sondern da ich nicht sehr verschieden große Gefäße benutzte, so wurde bei steigenden Mengen der Substanzen verhältnißmäßig weniger Wasser gebraucht. Es schien also bei steigender Concentration der Flüssigkeit das Verhältniß zwischen den beiden reagirenden Stoffen sich demjenigen zu nähern, welches in sauren Flüssigkeiten constant ist.

Nachdem nun die inzwischen angestellte Versuchsreihe  $\gamma$  bereits bewiesen hatte, daß der atmosphärische Sauerstoff auf die alkalische Lösung der arsenichten Säure von nicht so bedeutendem Einfluß sey, und auch bei einem anderen Versuche, wo ich Luft längere Zeit durch eine kalische Auflösung von Chromoxyd leitete, eine, quantitativ wenig-

stens nicht bemerkbare Menge desselben in Chromsäure übergeführt wurde, war es deutlich, daß das Zusammen-seyn von Chromsäure und arsenichter Säure eine wesentliche Bedingung der freiwilligen Oxydation sey. Ich vergrößerte daher in der folgenden Versuchsreihe absichtlich die, den Fehler bewirkenden Einflüsse durch allmählich steigende Verdünnung der Lösungen und verlängerte Berührung mit der Luft.

Bei den Hauptversuchen wurden die Substanzen für sich in gleichen Mengen verdünnter Kalilauge gelöst, die Lösungen vermischt, sodann in, mit Papier bedeckten Bechergläsern stehen gelassen und nach der angegebenen Zeit angesäuert und titirt. Außerdem wurden mit den beiden Hauptversuchen V und VIII gleichzeitig noch zwei andere Vb und VIIIb angefangen, bei welchen die arsenichte Säure für sich in eben so viel verdünnter Kalilauge gelöst ward, als bei den Hauptversuchen für beide Stoffe zusammen angewendet worden, und unter sonst gleichen Bedingungen eben so lange der Luft ausgesetzt blieb. Sodann wurde dieselbe aber *erst* angesäuert und *nachher* mit der Lösung des Chromsalzes vermischt und titirt.

Reihe ζ.						
	Arsenichte Säure. Grm.	Zweifach- chromsaures Kali. Grm.	Volum der Mi- schung. Liter.	Zeit der Berührung mit der Luft. Stunden.	Chrom- säurelö- sung. Cubikcent.	Theile Chromsalz verbraucht auf 100 Th. ars. S.
I	2,001	2,0015	0,25	0	— 8,7	97,30
II	2	2	0,25	1	— 7,3	97,75
III	2	2	0,5	24	— 10,8	96,69
IV	2	2	0,5	24	— 5,9	98,17
V	2	2	0,5	24	— 15,0	95,39
VI	2	2	1	24	— 40,0	87,70
VII	2	2	1	48	— 71,0	78,17
VIII	2	2	1	72	— 78,8	75,73
Volum der Lösung des $AsO_3$ Liter.						
Vb	2	2	0,5	24	— 3,4	98,95
VIIIb	2	2	1	72	— 5,4	98,29

Durch Vergleichung dieser Resultate lassen sich leicht folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Oxydation der arsenichten Säure in alkalischer Lösung durch den atmosphärischen Sauerstoff wird in bedeutendem Grade dadurch befördert, daß gleichzeitig eine Oxydation derselben durch Chromsäure erfolgt.

2. Je längere Zeit die Oxydation durch Chromsäure dauert, d. h. je verdünnter die Lösung ist, eine desto längere Zeit hindurch ist dem atmosphärischen Sauerstoff Gelegenheit geboten, oxydirend zu wirken, eine desto größere Menge arsenichter Säure wird somit durch denselben oxydirt.

Um das Quantitative in diesen Vorgängen festzustellen müßten selbstverständlich noch weitere, in mehreren Beziehungen die Bedingungen abändernde Versuche unternommen werden. Ich begnüge mich, hierdurch aufmerksam gemacht zu haben auf eine eigenthümliche, und, wie es mir scheint, noch nicht häufig beobachtete Classe von katalytischen Erscheinungen. In dem Verhalten der Chromsäure zu Zinnchlorür findet übrigens, wie Löwenthal<sup>1)</sup> beobachtet hat, etwas ganz Analoges statt.

#### Atomgewicht des Antimons.

Zur Aenderung des von Berzelius angenommenen Atomgewichts des Antimons: 129, wurde ich durch die volumetrische Analyse des weinsteinsäuren Antimonoxyd-Kalis geführt. Indem ich eine, für das Arsen sich als genau erweisende Methode auf das Antimon anzuwenden versuchte und die Reactionen anscheinend in derselben Weise vor sich gingen, fand sich der Sauerstoffverbrauch des in dem Salze enthaltenen Antimonoxys 4,805 bis 4,83, im Mittel 4,82 Theile auf 100 Theile des Salzes betragend. Hiernach würde das Atomgewicht des krystallisirten Salzes 331,9, und, wenn man in demselben ein Atom Krystallwasser annimmt, das Atomgewicht des Antimons 119,8 betragen haben und beinahe genau in arithmischer Reihe mit dem des Phosphors und Arsens stehen.

1) Journal für praktische Chemie, Bd 76, S. 484.

Poggendorff's Annal. Bd. CXIII.

Die weiteren, direct auf die Atomgewichtsbestimmung des Metalls, mittelst einfacherer Verbindungen desselben zielenden Versuche ergaben indessen das Atomgewicht erheblich höher, zu 123,7.

Wenn ich es nachträglich noch unternehmen dürfte die Versuche mit größerer von denen mit geringerer Stimmfähigkeit zu sondern, so würde ich die Reihen (47) bis (51) und (64) bis (75), wo das Metall oder eine Verbindung desselben in concentrirten Säuren unter starker Gasentwicklung gelöst wurde, von einem möglichen Verluste an Antimon nicht freisprechen und es sehr erklärlich finden, wenn sie aus diesem Grunde ein zu *hohes* Atomgewicht des Metalls lieferten. Kein offenkundiger Fehler lag dagegen in den Reihen (52) bis (57), wo Metall mittelst eines Salzes von bestimmtem Sauerstoffgehalt und (58) bis (63), wo Oxyd ebenso in Antimonsäure übergeführt wurden, indem die Lösung in allen Fällen ohne Chlorentwicklung, welche übrigens das Atomgewicht fälschlich *erniedrigt* haben würde, geschah.

Dafs in der erstgenannten dieser beiden Reihen aber ebenfalls ein, das Atomgewicht *erhöhender*, Fehler vorhanden sey, bemerkte ich, als ich, in der Absicht, Antimon aus seinen Verbindungen vorläufig abzuschneiden, mich einer von Fresenius<sup>1)</sup> angegebenen Methode bedienen wollte, nach welcher Antimon durch Zinn gefällt, sodann erst mit Salzsäure und zuletzt mit Wasser gewaschen werden soll. Bei der Ausführung dieser Vorschrift zeigte sich bald, dafs, nachdem alles Zinnchlorür abgelaufen seyn mußte, die salzsaure Waschflüssigkeit des Antimons fortwährend die Chromlösung grün färbte, dafs also Antimon von (lufthaltiger oder mit der Luft in Berührung stehender) Salzsäure mit Leichtigkeit gelöst werde<sup>2)</sup>.

1) Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse. Aufl. I, S. 275.

2) Dexter erhielt, unter sich sehr abweichende, Resultate bei den Versuchen das Atomgewicht des Metalls durch die Menge des aus salzsaurer Lösung niedergeschlagenen Goldes zu bestimmen. Indem das Atomgewicht sich dabei ebenfalls zu *hoch* ergab, so war die freiwillige

Diese Fehlerquelle mußte demnach bei meinen Versuchen (52) bis (57) zur Erhöhung des Atomgewichts mitgewirkt haben, und gab sich in ihrem ungefähren Umfange durch folgenden directen Versuch zu erkennen.

2,8645 Grm. Antimon und 2,2755 Grm. chloresaures Kali wurden in Salzsäure gelöst, welche vorher durch einige hineingebrachte Stückchen Marmor von ihrem Luftgehalte befreit war, indem während der Lösung fortwährend Kohlensäure in den Hals des Kolbens geleitet wurde. Bei der Titrirung wurden 42,3 Cubikcentim. Chromlösung erfordert, wonach das Atomgewicht des Metalls sich gleich 122,75 ergeben würde.

Somit mußten auch die mittelst Oxyd erlangten Resultate unrichtig seyn. Die Fehlerquelle lag hier aber nicht in der Methode sondern in der Verunreinigung des als nahezu rein betrachteten Oxydes mit Quantitäten fremder Stoffe, welche mir wegen der geringen, anfänglich zur qualitativen Untersuchung benutzten Mengen des Oxydes entgangen waren.

Indem ich 12,4 Grm. dieses Oxydes im Platintiegel mit erneuerten Mengen Chlorwasserstoffsäure erwärmte und dadurch dasselbe als Chlorid verflüchtete, fanden sich in dem Rückstande 0,022 Grm. Kieselsäure, und nachdem der Rest des Antimons durch Schwefelwasserstoff entfernt war, nach bekannten Methoden 0,0115 Grm. Eisenoxyd, 0,036 Grm. Kalkerde und 0,0185 Grm. Chlornatrium, welche Substanzen, wenn Kalk und Natron als kohlen-saure Salze in dem Oxyde vorhanden waren, zusammen 0,93 Proc. des Ganzen betragen. Da diese Stoffe in der Oxydations- und Reductionsanalyse sämmtlich unwirksam sind, so erniedrigt sich, unter Berücksichtigung der Verunreinigung das mittelst der früheren Versuche (58) bis (63) gefundene Atomgewicht des Oxyds um 0,93 Proc.: das des Antimons aber auf 122,22 bis 122,83, im Mittel auf 122,36.

Oxydation des Metalls in Salzsäure höchst wahrscheinlich Ursache des Fehlers.

Ich hielt es indessen für nothwendig, ein reineres Antimonoxyd darzustellen. Indem Fällungsversuche nicht den gewünschten Erfolg hatten, so reinigte ich das zu den früheren Analysen benutzte Oxyd durch Sublimation in einem Strome trockner Kohlensäure. Diese wurde in einem, nach Art der pneumatischen Feuerzeuge construirten Apparate aus krystallisirtem zweifach kohlensaurem Natron und verdünnter destillirter Schwefelsäure entwickelt und durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet. Das Oxyd befand sich in einem Porcellanschiffchen, und dieses in einem kurzen gläsernen Verbrennungsrohr, welches da wo das Schiffchen lag und etwa einen Zoll beiderseits weiter mit einigen Lagen dünnen Kupferblechs umwickelt war, um namentlich bei der Heizung von unten ein Ansetzen von sublimirtem Oxyd in dem oberen Theile des Rohrs, ein Herabfließen desselben und die dadurch herbeigeführte Verunreinigung des sich stromabwärts sublimirenden Oxyds zu verhindern. Das Rohr wurde an der Stelle, wo das Schiffchen lag, durch eine Gaslampe, wie man sie zur organischen Elementaranalyse benutzt, erhitzt, während Kohlensäure darüber strömte. Im Inneren der Röhre, dicht hinter dem stromabwärts liegenden Ende des Kupferblechs setzte sich ein scharf begrenzter Ring von farblosem Oxyd an, dessen Rand zwar an das Glas angeschmolzen war, dessen Mitte aber aus glänzenden farblosen Nadeln bestand, welche sich, nachdem das Rohr zwischen dem Schiffchen und dem Sublimat abgesprengt war, leicht durch Klopfen aus demselben entfernen ließen. Nur diese reinen Krystalle, von welchen bei jeder Sublimation etwa 1,5 bis 2 Grm. erhalten wurden, benutzte ich zu den folgenden Versuchen, deren jeder, mit Ausnahme von V, wo zwei Sublimationen vereinigt wurden, mit einem Producte von besonderer Darstellung ausgeführt ist.

Indem diese Versuche in ganz derselben Weise wie die früheren<sup>1)</sup> namentlich mit chlorsaurem Kali, welches weder Spuren von Wasser noch von Chlorkalium enthielt, angestellt wurden und ich in der Einleitung bereits die Bedeu-

1) Pogg. Ann. Bd. 95, S. 220.

tung der unter *vorläufig* und *schliesslich* angeführten Titrir-Resultate erörtert habe, so führe ich hier nur die folgenden Ergebnisse an:

	Antimon- oxyd. Grm.	Chlor- saures Kali. Grm.	Reihe $\eta$ .		Berechnetes Atomgewicht des Antimons.
			Chromlösung. Cubikcentim.		
			vorläufig.	schliesslich.	
I	0,5072	0	—	+ 55,2	123,02
II	0,8929	0,221	+ 9	+ 9,6	124,58
III	1,7888	0,4527	+ 19	+ 19,2	121,67
IV	1,6523	0,4506	+ 4	+ 3,9	122,58
V	3,2998	0,8806	+ 16,5	+ 16,5	122,09
VI	1,3138	0,3492	+ 10,5	+ 10,2	122,31

Bei der Berechnung des mittleren Resultates dürfen jedoch ausgeschlossen werden: Versuch I, weil dieser mit dem ersten, einigermaßen gelungenen Sublimations-Producte angestellt war, und dieses sich so langsam in Chlorwasserstoffsäure löste, dass eine Verunreinigung mit antimonsaurem Antimonoxyd vielleicht vorhanden war; Versuch II, weil das Oxyd sich mit Hinterlassung von einigen Flocken, deren Gewicht nicht bestimmt wurde, in Chlorwasserstoff löste, und hierbei also wohl etwas von dem, mit den Glasbestandtheilen verunreinigten Theile des Sublimats dazwischen gekommen war. Beide Versuche mussten in Folge dessen ein zu hohes Resultat geben. Das Mittel der übrigen aber, welche zwischen 121,67 und 122,58 schwanken ist

$$\text{Sb} = 122,16.$$

Bei einer zweiten Reihe von Bestimmungen ging ich von metallischem Antimon aus, welches ich auf folgende Weise erhalten hatte: Ehe ich mich genöthigt sah, das Antimonoxyd durch Sublimation zu reinigen, hatte ich eine Reindarstellung desselben versucht, durch Einbringen einer Lösung von weinsteinsaurem Antimonoxyd-Ammoniak in überschüssiges kaustisches Ammoniak. Der Niederschlag, in Bezug auf dessen Verunreinigungen sich in den chemischen



Schriften keine bestimmten Angaben vorfinden, konnte möglicherweise reines Oxyd seyn. Da derselbe sich aber als weinsteinsäurehaltig erwies, so glühte ich die ganze Menge desselben in einem großen Porcellantiegel über einer Gasgebläselampe, und benutzte den unter einer starken Lage von Antimonoxyd abgeschiedenen Regulus des höchst reinen Metalls sowohl zu den nächstfolgenden Bestimmungen als später zur Darstellung des Antimonchlorids.

Indem die früheren Versuche, das Metall total zu Säure zu oxydiren, so fehlerhafte Resultate ergeben hatten, mußte ich nun einen Weg einschlagen, auf welchem das Metall vorläufig auf die Stufe des Oxyds gebracht und sodann durch eine gemessene Sauerstoffmenge in Säure verwandelt wurde, ohne daß jedoch bei der Auflösung durch die Gasentwicklung ein Verlust stattfinden durfte.

Das Verhalten der hierbei in Anwendung kommenden Oxydationsstufen anderer Metalle muß ich jedoch, weil darüber abweichende Angaben existiren, näher erörtern. Nach einer Angabe von Woulffe<sup>1)</sup> werden durch Zinnchlorür die Säuren des Arsens und die Oxyde des Antimons zu Metall reducirt, nach Streng dagegen sollen durch dasselbe Reagens Arsensäure gar nicht, Antimonsäure nur bis zu Oxyd reducirt werden. Nach meinen Versuchen aber werden concentrirte salzsaure Lösungen von Arsensäure oder arsenichter Säure durch Zinnchlorür in der Wärme zu Metall, unter gleichzeitigem Auftreten von Arsenwasserstoff reducirt. Antimonsäure reducirt sich unter gleichen Bedingungen zu Antimonoxyd; dieses aber wird in concentrirter salzsaurer Lösung, auch beim Kochen von überschüssigem Zinnchlorür *nicht* verändert<sup>2)</sup>.

1) Gmelin's Handbuch der Chemie Aufl. 4, Bd. 3, S. 82.

2) Mittelst dieser Reaction läßt sich mit Leichtigkeit eine nicht gar zu unbedeutende Verunreinigung des Antimonoxys durch arsenichte Säure entdecken. Das verschiedene Verhalten der beiden Metalle aber zu einer Trennung derselben von einander zu benutzen ist mir nicht geglückt, indem die vollständige Abscheidung des Arsens mit Verlust flüchtiger Verbindungen desselben wie des Antimons verknüpft und auch eine Wiederauflösung desselben bei der Filtration schwierig zu vermeiden war.



Die Lösung der Antimonsäure in Chlorwasserstoffsäure zeigt aber beim Erwärmen bis nahe zum Kochen eine gelbe Färbung, welche nicht mehr eintritt, wenn man so viel Zinnchlorür hinzugesetzt hat, daß alles Antimon sich auf der Stufe des Oxyds befindet, und eine Probe mit Quecksilberchlorid anzeigt, daß neben Zinnchlorid auch Zinnchlorür in der Flüssigkeit vorhanden ist. Sodann aber läßt sich durch Zusatz von Quecksilberchlorid das überschüssige Zinnchlorür in Chlorid umwandeln, ohne die Oxydationsstufe des Antimons zu verändern. Bei der weiteren, zu messenden Oxydation des Antimonoxys muß dann freilich das Quecksilberchlorür durch Filtration getrennt werden.

Die Reinheit der in die Untersuchung hineingezogenen fremden Stoffe (das Zinnchlorür enthält wohl meistens Spuren von Eisen) hatte ich nur in soweit zu untersuchen, daß ich eine größere Menge von Zinnchlorür als bei diesen Bestimmungen zur Anwendung kam, durch einen Ueberschuß von Quecksilberchlorid zersetzte, und das Filtrat durch Titriren auf das Vorhandenseyn einer reducirenden oder oxydirenden Substanz untersuchte. Indem sich in dieser Beziehung die Flüssigkeit vollständig neutral verhielt, konnte ich unbedenklich in folgender Weise verfahren:

Die gewogene Menge Metall wurde mittelst Salzsäure und so viel (hier *nicht* gewogenem) chlorsauren Kali in Auflösung gebracht, daß theilweise Chlorid, theilweise Superchlorid entstand. Sodann setzte ich allmählich eine concentrirte salzsaure Lösung von Zinnchlorür hinzu, bis durch das Nichteintreten der gelben Färbung beim Erhitzen der Ueberschuß des Reductionsmittels erkennbar war. Hierauf fügte ich eine concentrirte salzsaure Lösung von Quecksilberchlorid im Ueberschuß hinzu und filtrirte die etwa auf das Doppelte mit Wasser verdünnte Flüssigkeit. Nachdem das erste Filtrat vollständig abgelaufen war, wurde mit demselben die in einem Kolben befindliche *abgewogene*, und zur totalen Oxydation des Antimonoxys unzureichende Menge chlorsauren Kalis übergossen und die Reduction

desselben durch Erwärmen bewirkt. Der auf dem Filtrum befindliche Niederschlag von Quecksilberchlorür wurde ferner so lange mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure gewaschen, bis eine grössere Probe des Durchgelaufenen durch einige Tropfen aus der Burette zugesetzter Chromlösung (welche natürlich einen Theil der ganzen gemessenen Menge bildeten) eine bleibende gelbe Färbung erhielt. Sodann wurden die Flüssigkeiten vereinigt und wie bei der vorigen Versuchsreihe titirt.

	Antimon. Grm.	Chlorsaures Kali. Grm.	Reihe Ø. Chromlösung. Cubikcentim.		Berechnetes Atomgewicht des Antimons.
			vorläufig.	schliesslich.	
I	1,636	0,5	17,5	18,3	122,25
II	3,0825	0,95	30	30,2	122,61
III	4,5652	1,4106	46	45,5	122,16

Das mittlere Resultat dieser drei Versuche ist:

$$\text{Sb} = 122,34.$$

Ich hatte die Absicht die Versuche über Antimon durch eine doppelte Analyse des Chlorantimons zu beschliessen, indem ich nämlich sowohl durch Silber die Menge des darin enthaltenen Chlors, als durch chlorsaures Kali und Titiren die Menge des Sauerstoffs bestimmen wollte, welche zur Ueberführung des Chlorids in Superchlorid erforderlich war. Als Material zur Bereitung des Chlorids wählte ich das Antimon, dessen Darstellung ich eben beschrieben habe und ein Quecksilberchlorid, von welchem 5 Grm., probeweise in einem Porcellantiegel verdampft keinen wägbaren Rückstand hinterliessen. In Erwägung der Reinheit beider Substanzen hielt ich es für überflüssig das Antimonchlorid zu destilliren. Ich mengte daher einen Theil gepulvertes Antimon mit zwei Theilen Quecksilberchlorid, erhitzte nach dem Zusammenreiben das Gemenge in einem ausgetrockneten kleinen Kolben, bis ein Theil des über dem schnell sich bildenden Amalgam befindlichen Chlorantimons verdampft war und füllte, den Rest von dem Amalgam abgießend, denselben portionenweise in bereitgehaltene, vor-

her tarirte, verschließbare Glasgefäße. Von den zwölf zur Analyse bestimmten Proben ging eine dadurch verloren, daß ich den Chlorgehalt durch Auflösen in Weinsteinssäure und directe Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd zu bestimmen versuchte. Zweimal zwei Proben wurden zu den größeren, über 4 Grm. betragenden Mengen vereinigt: so daß im Ganzen neun Versuche übrig blieben.

Bei den Titirversuchen wurde die Verbindung in Chlorschwefelwasserstoffsäure gelöst und die Lösung wie die des Antimonoxys (Reihe  $\eta$ ) behandelt.

Für die Gewichtsanalysen wurde die Rose'sche Methode befolgt. Die weinsteinsäure Lösung wurde mit Schwefelwasserstoffgas, welches durch zwei mit Wasser gefüllte Geißler'sche (Kali) Apparate passirt war, gefällt, aus dem Filtrate durch schwefelsaures Kupferoxyd der Schwefelwasserstoff entfernt und aus der nochmals filtrirten und mit Salpetersäure versetzten Flüssigkeit durch salpetersaures Silberoxyd Chlorsilber niedergeschlagen und unter den bekannten Vorsichtsmaafsregeln geschmolzen und gewogen.

Reihe  $\iota$ .

	Chlor- antimon. Grm.	Chlor- antimon. Kali. Grm.	Zweifach chroms. Kali. Grm.	Chromlösung. Cubikcentim. vor- schliefs- läufig.	Ver- brauch- ter Sauer- stoff. Proc.	Berechn- tes Atom- gewicht des Antimon.	
I	1,8576	—	0,5967	—	33,4	7,031	121,19
II	1,9118	0,3019	—	15,5	16,2	7,032	121,16
III	4,1235	0,6801	—	24,5	23,2	7,022	121,47

Reihe  $\kappa$ .

	Chlorantimon. Grm.	Chlorsilber. Grm.	Chlorsilber. Proc.	Chlor. Proc.	Berechnetes Atomgewicht des Antimons.
I	1,8662	3,483	186,64	46,143	124,17
II	1,6832	3,141	186,61	46,137	124,20
III	2,7437	5,1115	186,30	46,060	124,57
IV	2,6798	5,0025	186,67	46,153	124,12
V	5,047	9,411	186,47	46,101	124,38
VI	3,8975	7,2585	186,24	46,044	124,67

Bei Berechnung der Resultate wurden die Atomgewichte:  $\text{Cl} = 35,46$   $\text{Ag} = 107,97$  (Marignac) angenommen.

Indem nun die Differenz der Resultate der Reihe  $\iota$  und der Reihe  $\kappa$  keine andere Ursache haben konnte, als eine Unreinheit des angewendeten Materials, so hatte ich ursprünglich die Absicht, die beiden Reihen durch andere, mit sorgfältiger dargestelltem (destillirtem) Chlorantimon zu ersetzen. Aeufserer Umstände nöthigten mich jedoch die Arbeit unmittelbar nach Beendigung dieser Versuche abbrechen, und da ich bis jetzt verhindert war, dieselbe wieder aufzunehmen, so mufs ich, um, die beiden Reihen combinirend, eine Atomgewichtsberechnung des Antimons zu versuchen, auf die einzig wahrscheinliche Hypothese zurückgehen: dafs beim Zusammenreiben des Antimons mit dem Quecksilberchlorid, wobei schon eine Einwirkung stattfindet, die Masse Feuchtigkeit angezogen habe, dafs beim nachherigen Kochen Chlorwasserstoff verflüchtigt worden und in Folge dessen das zurückbleibende Chlorid mit *Oxyd* verunreinigt gewesen sey.

Die Reihe  $\iota$  giebt den mittleren Sauerstoffverbrauch des Chlorids, im Mittel auf 7,028 Proc., die Reihe  $\kappa$  den Chlorgehalt im Mittel zu 46,106 Proc. an. Die Aequivalente dieser beiden Zahlen müfsten sich, wenn die angewandte Substanz rein gewesen wäre, wie 2 : 3 verhalten. Es ist aber  $\frac{2}{3} \cdot \frac{35,46}{8} \cdot 46,106 = 6,934$  anstatt 7,028. Es waren also  $\frac{3}{2} (7,028 - 6,934) = 0,141$  Proc. Sauerstoff in dem vom Chlor übrigen, mithin nur  $53,894 - 0,141 = 53,753$  Antimon vorhanden. Diese Menge von Metall war es also, welche 7,028 Theile Sauerstoff verbrauchte, um von *Oxyd* in Säure übergeführt zu werden, und hieraus ergiebt sich:

$$\text{Sb} = 122,37.$$

Die am weitesten von dieser Mittelzahl sich entfernenden Werthe erhalten wir, wenn wir das Minimum der Procente Sauerstoff von  $\iota$  (III) mit dem Minimum der Procente Chlor von  $\kappa$  (VI) oder das Maximum von  $\iota$  (II) mit dem Maxi-

mun von  $x$  (IV) combiniren. Es ergibt sich  $Sb = 122,49$  bis  $122,25$ .

Es haben also im Ganzen die Versuche über Antimon ergeben:

Reihe.	Material.	Anzahl d. stimmen- den Versuche.	Atomgewicht des Antimons.		Mittel.
			Niedrig- stens.	Höchst- stens.	
$\eta$	Antimonoxyd	4	121,67	122,58	122,16
$\theta$	Antimon	3	122,16	122,61	122,34
$\epsilon$	Chlorantimon	3	122,25	122,49	122,37
$x$		6			

Obgleich nun die Resultate dieser Versuche, im Ganzen genommen sehr nahe mit den von Dexter gewonnenen übereinstimmen, so muß ich doch gestehen, selbst durchaus nicht der festen Ueberzeugung zu seyn, daß unsere Zahl, die um volle zwei Wasserstoffeinheiten höher ist als die von Schneider gefundene, der Wahrheit um vieles näher komme als diese. Jeder, welcher sich analytisch mit verschiedenen Antimonverbindungen beschäftigt hat, wird von sich wiederholen können, was Berzelius (1812) sagte: »Ich habe niemals mit einer Materie, wo es so außerordentlich schwer ist, constante Resultate zu erhalten gearbeitet«. Da es aber, vornehmlich in Erwägung der mannigfachen Fehlerquellen, welche noch in meinen eigenen Versuchen versteckt seyn mögen, durchaus unpassend wäre, mich in grundlosen Speculationen über die möglichen Fehler anderer, auf welche diese zum Theil selbst schon die Aufmerksamkeit gelenkt haben, zu ergehen, so möge es weiteren und gründlicheren Versuchen anheim gestellt bleiben, über diese sich widersprechenden Angaben verschiedener Methoden Aufklärung zu verschaffen. Jedenfalls aber glaube ich gezeigt zu haben, wie namentlich bei der Analyse des Chlorantimons die volumetrische Methode eine sehr scharfe Controle der auf anderen Wegen erlangten Resultate ermöglicht.

Danzig im April 1861.

VIII. *Untersuchung einer Methode, das specifische Gewicht von Flüssigkeiten mit der Uhr zu bestimmen; von Dr. Mohr.*

Die Ausflusgeschwindigkeit von Flüssigkeiten hängt, abgesehen von allen molecularen Beziehungen, von der Druckhöhe, nicht aber von der Dichtigkeit der Flüssigkeit ab. Die absolute Geschwindigkeit des Ausflusses ist die eines freifallenden Körpers, der die Druckhöhe durchfallen hat, nach der bekannten Formel  $v = \sqrt{2gs}$ , wo  $v$  (*velocitas*) die Geschwindigkeit bezeichnet,  $g$  (*gravitas*) die Beschleunigung der Schwere, und  $s$  (*spatium*) der Fallraum.

Bei gleicher Druckhöhe sollte die Ausflusgeschwindigkeit bei allen Flüssigkeiten gleich seyn, da eine Flüssigkeit, in dem Verhältniß sie specifisch schwerer ist, also stärker drückt, auch durch ihre größere Masse einen größeren Widerstand der Bewegung entgegenstellt. Die aus einer runden Oeffnung ausgeflossene Menge der Flüssigkeit ist ein Cylinder von dem Querschnitt der Ausflußöffnung und von der Höhe, welche aus den beiden Factoren der Ausflusgeschwindigkeit und der Zeit besteht. Unter ganz gleichen Verhältnissen sollten deshalb in gleicher Zeit gleiche Volumina von allen Flüssigkeiten ausfließen, und die absoluten Gewichte der einzelnen Flüssigkeiten würden sich verhalten wie die specifischen. Wollte man nun unter gleichen Verhältnissen verschiedene Flüssigkeiten gleich lang ausfließen lassen, so erhielte man im günstigen Falle nichts anderes als die gleichen Volumina, und müßte die Mengen wägen; dabei wäre aber nichts gewonnen, da man gleiche Volumina weit schärfer in eine Literflasche mit engem Halse abmessen kann. Läßt man aber gleiche Gewichte der Flüssigkeiten ausfließen, so müßten sich die Auslaufszeiten umgekehrt wie die specifischen Gewichte verhalten. Ob diese Methode sich zu einer Anwendung eignete, konnte *a priori* nicht festgestellt werden; es war sogar nicht einmal wahr-

scheinlich, da moleculare Wirkungen sich bei der Bewegung des Ausfließens sicherlich geltend machen würden. Es kam also auf eine experimentelle Prüfung an.

Vor allen war nothwendig, daß die Druckhöhe während des Ausfließens und bei dem Wechseln der Flüssigkeiten sich nicht im Mindesten ändern konnte, und deshalb wurde der Apparat so eingerichtet, daß er weder bei dem Versuche, noch bei dem Wechsel der Flüssigkeit bewegt oder geöffnet werden mußte.

Eine gleiche Druckhöhe wird bekanntlich durch die Mariotte'sche Röhre leicht hervorgebracht.

Fig. 4 Taf. II stellt einen etwa 1 Liter haltenden Ballon mit Glashahn und gebogener Ausflussspitze vor, um direct auf eine Waage ausfließen lassen zu können. Die obere Oeffnung war durch einen Kork verschlossen, durch welchen luftdicht die mit einem Trichter versehene Mariotte'sche Röhre und eine mit einer elastischen Klemme (Quetschhahn) geschlossene Röhre hindurchging.

Oeffnete man diese Klemme durch Quetschen, so konnte man durch den Trichter Flüssigkeit eingießen, ohne die Flasche zu öffnen oder nur zu bewegen. Die Druckhöhe ist der senkrechte Abstand zwischen dem untersten Ende der Luft einführenden Trichterröhre bis zur Ausflussspitze. Die Ausflußöffnung war etwa 1<sup>mm</sup> weit. Man prüft den Apparat auf seine Dichtheit, wenn man den gläsernen Hahn öffnet und Flüssigkeit ausfließen läßt, bis Luftblasen durch die Trichterröhre eindringen. Schließt man jetzt den Ausflusshahn, so muß das Niveau der Flüssigkeit ganz unten in der Röhre stehen bleiben und darf selbst nach längerer Zeit nicht steigen. Die Ausflußzeiten werden mit einer guten Sekundenuhr beobachtet.

Auf einer Waage wurde ein Becherglas ins Gleichgewicht gebracht, dann die eine Seite mit 500 Grm. belastet, und der Hahn bei der vollkommen vorgerichteten Flasche mit einer vorher notirten Sekunde rasch vollgeöffnet. Um nicht vom Bewegen der Waage überrascht zu werden, wurden auf die Seite des Ausflusses etwa 20 Grm. als Wächter auf-



gelegt. Beim ersten Bewegen der Waage wurden diese weggenommen, dann die Sekundenuhr ans Ohr gehalten und beim ersten Bewegen des Zeigers an der Waage die Sekunde ausgesprochen und notirt. Zunächst wurde geprüft welche Uebereinstimmung die Resultate unter sich bei gleichem Volume hatten, indem eine Halbliter-Flasche mehrmals bis an die Marke volllaufen gelassen wurde. Alle Flüssigkeiten hatten die Temperatur von  $12^{\circ}$  R. Für den Auslauf von 500 CC. Wasser wurden beobachtet:

1) 402 Sek.

2) 402,5 "

3) 402,5 "

Da diese Uebereinstimmung befriedigend war, so wurde zu den Versuchen übergegangen. Es wurden drei Flüssigkeiten verwendet: 1) Destillirtes Wasser von  $14^{\circ}$  R., als Einheit genommen, 2) ein Brennschspiritus von dem specifischen Gewichte 0,87315 und 3) eine Kochsalzlösung von dem specifischen Gewichte 1,19409. Diese specifische Gewichte wurden durch Auswägen einer 100 CC. Wasser haltenden Flasche bis auf Milligramme bestimmt.

1. Ausflußzeiten für gleiche Volumina (500 CC).

Wasser.	Weingeist.	Salzlösung.
1) 402 Sek.	1) 455,5 Sek.	1) 419 Sek.
2) 402,5 "	2) 449 "	2) 421 "
3) 402,5 "		

Hiermit war die Methode eigentlich schon verurtheilt. Diese Zahlen hätten der Theorie nach untereinander gleich seyn müssen. Die Differenzen betrugen an 53 Sekunden, während die Beobachtung nicht leicht über eine Sekunde irren konnte. Es geht daraus hervor, daß der Weingeist die größte moleculare Einwirkung darbot, indem er am langsamsten ausfloß. Es ist daraus zu schließen, daß keine Flüssigkeit die nach der Theorie aus der Druckhöhe entspringende Ausflußgeschwindigkeit besitzt, und daß die Cohäsion der Flüssigkeit, so wie die Anziehung an die Wände des Gefäßes nothwendig die Ausflußgeschwindigkeit vermindern und die Ausflußzeit verlängern müsse. Nun wur-



den die Ausfluszeiten für gleiche Gewichte (500 Grm.) mit der Waage gemessen.

Ausfluszeiten für gleiche Gewichte:

1. Wasser.	2. Weingeist.	3. Salzlösung.
413,5 Sek.	534 Sek.	352 Sek.
413 "	524 "	353 "
413,5 "	523 "	353 "
Mittel 413,33 Sek.	523,66 Sek.	352,66 Sek.

Zunächst ist es auffallend daß die Ausfluszeiten für 500 CC. und 500 Grm. Wasser verschieden sind. Diefs mag seinen Grund darin haben, daß die 500 CC. Flasche trocken geaicht war, bei den Versuchen aber nur ausge laufen und noch feucht angewandt wurde, weil das Austrocknen zu viel Zeit in Anspruch genommen hätte: sodann wurde beim Bestimmen der Ausfluszeit für gleiche Gewichte gefunden, daß beim Bewegen des Zeigers an der Waage schon 0,9 bis 1,1 Grm. Wasser zuviel ausgeflossen war, während in der 500 CC. Flasche die Marke streng eingehalten werden konnte. Der erste Umstand vermindert die Ausfluszeit für gleiche Volumina, und der zweite vermehrt die für gleiche Gewichte.

Nach der Theorie müßte das specifische Gewicht des Weingeistes  $\frac{413,33}{523,66} = 0,789$  seyn; es war aber 0,87315, also sehr weit davon entfernt. Das specifische Gewicht der Salzlösung müßte  $\frac{413,33}{352,66} = 1,172$  seyn; es war aber 1,19409, also ebenfalls ganz unbrauchbar. Es ergibt sich aus diesen wenigen Versuchen, daß man das specifische Gewicht von Flüssigkeiten nicht mit der Uhr bestimmen kann, da die molecularen Störungen die Resultate zu sehr beeinflussen. Dagegen ließe sich das Verfahren wohl dazu anwenden, aus dem Unterschiede des wirklichen und des so gefundenen specifischen Gewichts die Cohäsion der Flüssigkeiten zu bestimmen. Die störenden Kräfte sind zwei: 1) die Adhäsion der Flüssigkeiten an den Wandungen des Gefäßes, wenigstens an der Ausflus Spitze. Dieselbe könnte durch capillare Röhren gemessen werden, 2) die Beweglichkeit der

Flüssigkeitsmoleculë unter sich. Ueber diese sind mir keine Untersuchungen bekannt. Die hierauf bezüglichen Versuche würden viel Zeit in Anspruch nehmen, und liegen mir auch sonst zu sehr aus dem Wege, weshalb ich meinen Antheil an dieser Frage gerne jedem Forscher zur Disposition stelle.

---

IX. *Die Bestimmung des absoluten und specifischen Gewichtes in Flüssigkeiten suspendirter Niederschläge;*

*von Dr. H. Fleck,*

Assistent an der Königl. polytechnischen Schule, Lehrer der Physik und Chemie an der chirurgisch medicinischen Academie in Dresden.

---

**Z**ur Beantwortung einer Reihe chemisch physikalischer Fragen erschien es dem Verfasser Dieses von Wichtigkeit ein Verfahren zu besitzen, durch welches die Frage gelöst werde:

*In welchem Dichtigkeitszustande befinden sich chemische Verbindungen im Momente ihrer Abscheidung?*

Zur Stellung derselben wird man schon berechtigt, sobald man das Verhalten von Niederschlägen in Flüssigkeiten etwas näher in das Auge faßt. Die Schwierigkeit und Langsamkeit, mit welcher gewisse chemische Verbindungen, deren specifisches Gewicht im trocknen und festen Zustande oft ziemlich hoch erscheint, sich in den Fällungsflüssigkeiten abscheiden, die Leichtigkeit, mit welcher sie durch geringe Bewegung der Decantirgefäße ihren Platz wechseln, in der Flüssigkeit sich erheben, um dann sich langsam wieder niederzuschlagen, spricht dafür, daß die Dichtigkeit derselben in dem Zustande der Abscheidung eine geringere ist als die, in welcher wir den Körper im festen oder einfach getrockneten Zustande begegnen; auf diesen Dichtigkeitsunterschied wer-

den wir sehr häufig schon durch die Farbenänderung hingewiesen, welche gewisse Stoffe, ohne ihre chemische Zusammensetzung zu ändern, erfahren, sobald sie getrocknet oder geschmolzen werden: Rothes Dreifach-Schwefelantimon  $= \text{SbS}_3$ , durch Fällung einer Antimonchlorürlösung mit Schwefelwasserstoff erhalten, geht beim Schmelzen in grauschwarzen, krystallisirten Schwefelspießglanz über; das schwarze Schwefelquecksilber liefert bei der Sublimation den schweren rothen Zinnober; weißes Chlorsilber liefert schon am Lichte eine bläuliche, dichtere Verbindung, deren Farbenänderung wohl nicht allein den auf der Oberfläche des Niederschlages statthabenden Reductionproceß zugeschrieben werden dürfte; kohlsaurer Kalk, als voluminöser amorpher Niederschlag abgeschieden, geht beim längeren Stehen, noch schneller durch Erwärmen der Flüssigkeit, in krystallisirten Doppelspath über, wo, bei Anwendung eines Ueberschusses des Fällungsmittels, jedes Krystallkörnchen, unter dem Mikroskop betrachtet, die hemiëdrische Form der hexagonalen Doppelpyramide erkennen läßt. Ueber die Beziehungen, in welchen solche Molecularveränderung chemischer Verbindungen zu den chemischen Eigenschaften stehen, erlangen wir indeß erst einiges Licht, sobald es uns möglich wird, die oben ausgesprochene Frage auf experimentellem Wege zu beantworten. Nach einer Reihe vergeblicher Versuche und Berechnungen ist es dem Verfasser dieses gelungen, ein Verfahren in Anwendung zu bringen, welches zunächst dazu bestimmt ist, die Dichtkeitszustände von in Fällungsflüssigkeiten suspendirten Niederschlägen kennen zu lernen. Schon die ersten damit angestellten Versuche lieferten so überraschende Resultate, daß es dem Verfasser als Pflicht erscheint, die Methode zur Oeffentlichkeit gelangen zu lassen, damit es dem größeren chemischen Publikum möglich werde, auf der betretenen Bahn mit fortzuarbeiten und das unermessliche Gebiet von experimentellen Forschungen, welches sich dadurch erschließt, gleichzeitig bearbeiten zu helfen. Es muß obnedieß Jedem, der ein solches Verfahren vorschlägt, daran

gelegen seyn, dasselbe auch von anderer competenter Seite geprüft und dessen Werth, sowie den der daraus hervorgehenden Resultate mehrseitig beurtheilt zu wissen.

Nach dem bekannten hydrostatischen Gesetze: *Jeder unlösliche feste Körper verdrängt, in Flüssigkeiten von verschiedener Dichtigkeit eingetaucht, ein seiner Masse entsprechendes Volumen und Gewicht des letzteren*, beantworten wir obige Frage, sobald wir

- 1) das Gewicht  $g$  eines gleichen Volumens Flüssigkeit sammt Niederschlag,
- 2) das Gewicht  $g_1$  eines gleichen Volumens Flüssigkeit sammt Niederschlag (bei verändertem specifischem Gewicht des letzteren),
- 3) das specifische Gewicht  $s$  der ersten Flüssigkeit und
- 4) das specifische Gewicht  $s_1$  der zweiten Flüssigkeit, in welche nach einander der Niederschlag übergeführt wird, und endlich
- 5) das stets gleiche Volumen  $v$  der Flüssigkeiten sammt Niederschlag durch das Experiment bestimmt haben.

Es schliessen dann die bekannten Werthe

$g$  die unbekannten Gewichte  $a$  der Flüssigkeit (vom specifischen Gewichte  $s$ ) und  $x$  des darin vertheilten Niederschlages,

$g_1$  die unbekannten Gewichte  $a_1$  der Flüssigkeit (vom specifischen Gewichte  $s_1$ ) und  $x$  des darin vertheilten Niederschlages,

$v$  das unbekannte Volumen  $\alpha$  beider Flüssigkeiten und  $y$  des Niederschlages ein, so dafs

$$g = a + x$$

$$g_1 = a_1 + x$$

$$v = \alpha + y$$

$$a = s\alpha$$

$$a_1 = s_1\alpha;$$

dann ist aber auch  $g = s\alpha + x \dots \dots \dots$  (I)

und  $g_1 = s_1\alpha + x \dots \dots \dots$  (II)

mithin  $x = g - \alpha s, = g_1 - \alpha s_1,$

und daraus

$$\alpha = \frac{g - g_1}{s - s_1}$$

Ueberträgt man letzteren Werth in Formel (I) und (II), so wird

$$g = s \left( \frac{g - g_1}{s - s_1} \right) + x \quad \text{. . . . . (III)}$$

$$g_1 = s_1 \left( \frac{g - g_1}{s - s_1} \right) + x \quad \text{. . . . . (IV)}$$

Daraus berechnet sich  $x$ , das Gewicht des Niederschlages:

$$x = g - s \left( \frac{g - g_1}{s - s_1} \right) \quad \text{. . . . . (V)}$$

$$x = g_1 - s_1 \left( \frac{g - g_1}{s - s_1} \right) \quad \text{. . . . . (VI)}$$

Das Volumen des Niederschlages  $y$  ergibt sich aus folgenden Formeln

$$v = \alpha + y = \frac{g - g_1}{s - s_1} + y$$

$$y = v - \frac{g - g_1}{s - s_1} \quad \text{. . . . . (VII)}$$

Durch Division des Werthes  $y$  in  $x$  resultirt dann

$$d = \frac{g - s \left( \frac{g - g_1}{s - s_1} \right)}{v - \frac{g - g_1}{s - s_1}} = \frac{g - \alpha}{v - \alpha} = \frac{x}{y} \quad \text{. . . (VIII)}$$

das specifische Gewicht des Niederschlages.

Zur Auffindung der in den Formeln (I) bis (VIII) bestimmten Werthe wird in folgender Weise operirt:

Man normirt zunächst den Inhalt eines ungefähr 50 Cubikcentimeter Flüssigkeit haltenden Kölbchens mit flachem Boden auf eine nachher zu besprechende Weise und füllt, nachdem die Tara desselben durch wiederholte Austrocknung und Wägung möglichst genau festgestellt ist, aus einem Gefäße, in welchem durch chemische Umsetzung ein Niederschlag erzeugt wurde, diesen sammt Flüssigkeit in das Kölbchen bis zu dem markirten, das Volumen ein für allemal feststellenden Punkte, trocknet das Gefäß völlig ab und den nicht mit Flüssigkeit gefüllten Theil des Halses

vollständig aus und wägt Kolben mit Inhalt: nach Abzug des Kolbengewichtes von dem Gesamtgewicht erhält man  $g$ , das Gewicht der Flüssigkeit und des Niederschlages,  $= a + x$ . Sodann schließt man das Gefäß und überläßt es bis zur vollständigen Klärung der Flüssigkeit von dem sich darin abscheidenden Niederschlag, sich selbst. Hat sich letzterer vollständig abgelagert, so zieht man mittelst eines aus einer sehr dünnen, etwa 1 Millimeter im Durchmesser haltenden Glasröhre geformten Hebers die geklärte Flüssigkeit bis zu ungefähr  $\frac{2}{3}$  ihres Volums ab und bestimmt in einem 15 bis 20 Cubikcentimeter fassenden Pyknometer das specifische Gewicht derselben  $= s$ . Auf den unter der im Kölbchen verbleibenden Flüssigkeit befindlichen Niederschlag und zu erstem gießt man destillirtes Wasser, schüttelt längere Zeit gut um, damit die den Niederschlagsmoleculen adhären den Flüssigkeitstheilchen gleichmäßig vermischt werden, und überläßt wiederum das Kölbchen bis zur völligen Klärung des Inhaltes sich selbst, normirt dann das Volumen, trocknet gut ab und aus und wägt von Neuem. Das Gesamtgewicht *minus* der Kolbentara entspricht dem Werthe  $g$ ; das ist das Gewicht der Flüssigkeit  $a$ , und des Niederschlages  $x$ . Man bestimmt dann, wie oben, das specifische Gewicht der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit von dem Werthe  $s_1$  und besitzt nun alle die Werthe, welche dazu dienen, die noch Unbekannten  $a$ ,  $x$  und  $y$  zu berechnen.

Das ganze Verfahren, so einfach es für den ersten Augenblick erscheint, schließt, sobald nicht alle Vorsichtsmaafsregeln, wie sie bei Herstellung gleicher Flüssigkeitsvolumina und bei der Bestimmung specifischer Gewichte nothwendig erscheinen, auf das Genaueste beobachtet werden, eine Reihe von Fehlerquellen ein, liefert aber, sobald letztere vermieden werden, auch sehr zuverlässige Resultate. Zur Hervorhebung der Vorsichtsmaafsnahmen und zum vollständigen Verständniß des oben kurzentwickelten Verfahrens lasse ich hier einige Versuche, wie ich solche angestellt, nach ihrem ganzen Verlauf in der Beschreibung folgen:

*Es soll das specifische Gewicht des frisch gefällten Chlorsilbers bestimmt werden.*

In einem etwas geräumigen Probirröhrchen wird eine concentrirte Höllesteinlösung mit Kochsalzlösung gefällt, die Flüssigkeit mit Salpetersäure schwach angesäuert und durch Einhüllen des Röhrchens in ein schwarzes Papier der Niederschlag vor den Einfluß der directen Lichtstrahlen gesichert. Während dieser Zeit hat man das Kölbchen, in welches die Wägungen ausgeführt werden sollen, auf einem warmen Ofen oberflächlich getrocknet. Dieses Kölbchen, welches etwa 50—60 Cubikcentimeter Wasser faßt, hat einen Hals von beiläufig der doppelten Höhe des Kolbbauches; der Durchmesser des Halses darf im Lichte nicht mehr als 1 Centimeter betragen. Man senkt in den Kolben, der vor seinem Gebrauch mit destillirtem Wasser gehörig aus- und abgespült worden, nachdem er auf den Ofen oberflächlich ausgetrocknet, ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr und saugt durch dasselbe so lange, unter fortwährender Erwärmung des Kolbens, trockne Luft ein, bis der Kolben nicht mehr an Gewicht abnimmt, also vollständig trocken gemacht ist. Die letzte Wägung entspricht der Tara des Kolbens. Ist dieser so weit vorbereitet, füllt man ihn mit ausgekochtem, destillirtem Wasser von bestimmter Temperatur und stellt das Volum desselben fest. Die Normirung desselben ist durch Einhaltung eines am Kolbenhals angebrachten Theilstriches nicht vollständig genau zu ermöglichen. Man beobachtet bei noch so genauer Ablesung immer Gewichts differenzen von 5 bis 10 Millimeter, welche sich auf diese Weise nicht umgehen lassen. Aus diesem Grunde habe ich zu einem andern Verfahren schreiten müssen: Ich zog nämlich das Röhrenstück einer kleinen Glashohlkugel, wie solche von zerbrochenen Liebig'schen Kaliapparaten für die Elementaranalyse in jedem Laboratorium angetroffen werden, in eine sehr feine, gerade Spitze aus und setzte diese Kugel mit der Spitze nach unten auf den Kolbenhals (Fig. 5, Taf. II). Letztere saugt nun als Capillarröhre, so lange sie noch die in dem Kolben befind-



liche Flüssigkeit berührt, von letzterer, bis sie über ihr ausmündet, fortwährend ab. Die aufgesogenen Flüssigkeitstheilchen werden durch an die Spitze gehaltene Blättchen von Filtrirpapier weggezogen und durch Wiederholung des Eintauchens das Flüssigkeitsvolumen im Kolbenhals auf ein stets gleiches gebracht. Den noch feuchten Kolbenhals trocknet man mit, zu einer Rolle gedrehtem, Filtrirpapier aus und wägt dann den Kolben sammt Inhalt.

Das Gesamtgewicht beträgt 60,080 Grm.

Kolbentara 6,308 Grm.

53,772 Grm. Wasser von  
+ 16,5° C.

Die Dichtigkeit des Wassers bei dieser Temperatur beträgt nach Kopp 0,99907, das Volumen obiger Wassermenge  $= \frac{53,772}{0,99907} = 53,822 = v$ . Ist so der Kolbeninhalt bestimmt, füllt man aus dem Probirröhrchen den Chlorsilberniederschlag sammt Flüssigkeit in den vorher entleerten Kolben, füllt bis zu  $\frac{3}{4}$  der Kolbenhalshöhe Wasser oder verdünnte Salpetersäure nach, schüttelt einige Minuten lang um, während man den Kolben mit schwarzem Papier umgiebt, und stellt ihn ebenso verwahrt eine Stunde lang in ein mit Wasser von bestimmter Temperatur gefülltes Becherglas neben das darin stehende Pyknometer, das Becherglas selbst aber in ein mit demselben Wasser gefülltes Holzgefäß. Der Zweck dieser Arbeit ist die Erzielung und Erhaltung gleichmäßiger Temperaturen. Nach Verlauf einer Stunde normirt man mit Hülfe der kleinen Glaskugel das Flüssigkeitsvolum des Kolbens, trocknet höchst sorgfältig das Innere des Kolbenhalses und die äußeren Wandungen des Kolbens ab und wägt von Neuem.

Das Gesamtgewicht beträgt 62,668 Grm.

Kolbentara 6,308 Grm.

56,360 Grm.  $= g = a + x$ .

Während der Wägung hatte eine sehr geringe Farbenänderung des vorher noch weißen Niederschlages, die aber unvermeidlich war, stattgefunden. Der Kolben wird nun



wieder in das Becherglas eingesetzt, längere Zeit zur Regelung der Temperatur (beiläufig  $+9^{\circ}\text{C.}$ ) darin gelassen, während das Wasser im Holzgefäß öfter durch Wasser von dieser Temperatur ersetzt wird; dann zieht man mittelst des oben beschriebenen engen Glashebers einen Theil der Flüssigkeit aus dem Kolben ab und bestimmt im Pyknometer deren spec. Gewicht  $= 1,0453 = s$ . (Um diese specifische Gewichtsbestimmung möglichst genau zu erhalten, ist es nöthig, das Pyknometer vorher mit destillirtem Wasser von ganz gleicher Temperatur auszuwägen). Die aus dem Kolben gezogene Flüssigkeit ersetzt man nun durch destillirtes Wasser, mit welchem man den Kolben anfüllt, sodann mehrere Minuten schüttelt, von Neuem in das Wassergefäß einsetzt und wieder, mit schwarzem Papier umkleidet, sich eine Stunde lang selbst überläßt. Nach dieser Zeit wird der Inhalt, wie oben angegeben, normirt, der Kolben abgetrocknet und gewogen; man erhält

das Gesamtgewicht 61,150 Grm.

Kolbentara 6,308 Grm.

$$54,842 \text{ Grm.} = g_1 = a_1 + x$$

hierauf hebt man aus dem Kolben wieder einen genügenden Theil der Flüssigkeit ab, nachdem vorher die Normaltemperatur wie oben hergestellt ist, und bestimmt im Pyknometer deren Gewicht  $= 1,0164 = s_1$ .

Durch diese aufeinanderfolgenden Operationen sind nun folgende Werthe erzielt werden:

$$v = a + y = 53,822 \text{ Cubikcentimeter}$$

$$g = a + x = 56,350 \text{ Grm.}$$

$$s = 1,0453$$

$$g_1 = a_1 + x = 54,842 \text{ Grm.}$$

$$s_1 = 1,0164,$$

daraus berechnet sich

$$\alpha = \frac{g - g_1}{s - s_1} = \frac{56,350 - 54,842}{1,0453 - 1,0164} = \frac{1,506}{0,0289} = 52,180.$$

$$a = \alpha \cdot s = 52,180 \cdot 1,0453 = 54,54375$$

$$x = g - a = 56,350 - 54,5437 = 1,8063$$

$$y = v - \alpha = 53,822 - 52,180 = 1,642.$$

$$d = \frac{x}{y} = \frac{1,806}{1,642} = 1,100, = \text{dem specifischen Gewicht des Chlorsilbers.}$$

Ein zweiter Versuch in einem zweiten Kölbchen, auf gleiche Weise mit Chlorsilber ausgeführt, ergab folgende Werthe:

$$v = 55,001$$

$$g = 62,505$$

$$s = 1,1392$$

$$g_1 = 57,625$$

$$s_1 = 1,10462$$

(die Wägungen wurden bei  $+12,4^\circ$  C. ausgeführt).

Daraus berechnet sich

$$a = 59,7772$$

$$x = 2,7278$$

$$\alpha = 52,473$$

$$y = 2,528$$

$$d = \frac{x}{y} = \frac{2,7278}{2,5280} = 1,08 = \text{dem specifischen Gewicht des Chlorsilbers.}$$

Diese nahezu übereinstimmenden Resultate zeugen zunächst für die Richtigkeit des Verfahrens, wie sie andererseits das interessante Resultat liefern, daß sich die als Niederschläge abgeschiedenen Verbindungen in einem ganz anderen Dichtkeitszustande befinden, als in welchem wir ihnen im getrockneten oder geschmolzenen begegnen.

Da die Versuche mit Hülfe dieses Verfahrens nun ihren Fortgang nehmen, behalte ich mir die Veröffentlichung der daraus bereits erzielten, interessanten Resultate für eine spätere Veröffentlichung vor, fühle mich aber zugleich veranlaßt, Fachgenossen, welche sich für diesen Gegenstand interessiren, zu ersuchen, vergleichende Versuche anzustellen, da es nur wünschenswerth erscheinen kann, die dadurch erzielten Erfolge als neue Grundlage für fortgesetzte Forschungen auf dem Gebiete der physikalischen Chemie verwendet zu sehen.

X. Ueber die Einwirkung des Broms auf die Buttersäure; von R. Schneider.

Ueber die Einwirkung des Broms auf die Buttersäure war bis jetzt so gut wie Nichts bekannt. Cahours <sup>1)</sup> hat angegeben, dass wenn man zu einer wässrigen Lösung von buttersaurem Kali vorsichtig Brom fügt, bis eben einige Tropfen einer bromhaltigen Säure niederfallen, dann zur Trockne abdampft, mit Weingeist auszieht und zum Filtrat einige Tropfen Schwefelsäure fügt, eine von der Buttersäure etwas verschiedene, schwächer als diese riechende, in Wasser und Weingeist lösliche Säure abgeschieden wird. Diese Substanz ist nicht näher untersucht worden. Cahours giebt darüber nur an, sie scheine nicht  $C_8H_6Br_2O_4$  zu seyn, — also nicht von gleicher Zusammensetzung mit der Säure, die er bei der Einwirkung von Brom auf citraconsaures Kali erhalten hatte und die nach ihrer empirischen Zusammensetzung als Dibrombuttersäure ( $C_8H_6Br_2O_4$ ) betrachtet werden konnte. (S. weiter unten.)

Ich habe das Verhalten des Broms zur Buttersäure einer ausführlichen Untersuchung unterworfen und theile hier die Resultate mit, zu denen ich bis jetzt gelangt bin. Ich behalte mir vor, den Gegenstand, den in allen Richtungen erschöpfend zu behandeln mir bis jetzt unmöglich war, weiter zu verfolgen.

Brom löst sich in jedem Verhältniß mit Buttersäure mischen und übt bei gewöhnlicher Temperatur durchaus keine Wirkung auf die Säure aus. In der Wärme dagegen findet eine kräftige Einwirkung statt und es werden je nach dem Verhältniß, in dem man Brom und Buttersäure anwendet und je nach der Temperatur, der man das Gemisch beider aussetzt, verschiedene Substitutionsproducte der Buttersäure erhalten.

1) *Annal. de Chim. et Phys.*, (3) 19, 507.

\* Das Brom und die Buttersäure müssen dabei im Zustande völliger Trockenheit und Reinheit angewendet werden. Die Buttersäure, deren ich mich bediente, war von H. Trommsdorff aus Erfurt bezogen. Dieselbe wurde einer nochmaligen fractionirten Destillation unterworfen und nur der Theil zu den weiter unten beschriebenen Versuchen verwendet, der zwischen 156 und 160° übergegangen war.

#### 1. Monobrombuttersäure.

Man erhält diese Verbindung, wenn man ein Gemisch aus 1 Aeq. (10 Vol.) Buttersäure und 2 Aeq. (6 Vol.) Brom in starken zugeschmolzenen Röhren 3 bis 4 Stunden im Oelbade auf 140 bis 150° erhitzt <sup>1)</sup>. Die Luft in den Röhren erscheint nach dieser Zeit vollkommen farblos, also frei von Bromdampf, und die Flüssigkeit hat eine dunkelweingelbe Farbe angenommen.

Um sicher die Bildung höherer Bromsubstitutionsproducte zu vermeiden, ist es rathsam, die Buttersäure im geringen Ueberschufs anzuwenden, etwa 2 Volumina dieser auf 1 Volumen Brom.

Ich habe unter Einhaltung dieses Verhältnisses allmählich 180 Grammen Brom auf 120 Grammen Buttersäure wirken lassen. Die ganze Masse wurde in 18 Röhren vertheilt, so dafs jede einzelne Röhre etwa 16 bis 17 Grammen des Flüssigkeitsgemisches enthielt. Ein Platzen der Röhren fand hierbei in keinem einzigen Falle statt.

Werden nach beendigter Reaction die Röhren geöffnet, so entweicht bromwasserstoffsaurer Dampf mit explosionsartiger Heftigkeit. Man mäfsigt diese leicht dadurch, dafs man die Röhren vor dem Oeffnen auf —10 bis —12° erkaltet.

Wenn bei gewöhnlicher Temperatur kein Dampf mehr

- 1) Bei höherer Temperatur beendigt sich die Reaction in noch kürzerer Zeit. Als bei einem Versuche die Temperatur für kurze Zeit auf 175° gestiegen war, trat in der einen Röhre schon nach zwei Stunden völlige Entfärbung ein.

aus den Röhren entweicht, werden dieselben kurze Zeit in siedendes Wasser getaucht; dabei entweichen von Neuem Ströme von Bromwasserstoff.

Der Rückstand in den Röhren, eine dunkelweingelbe Flüssigkeit von der Consistenz eines dünnen Oeles, besteht nun der Hauptsache nach aus Monobrombuttersäure. Dieselbe ist, wenn man bei der Darstellung einen Ueberschuss von Buttersäure angewandt hatte, durch diese, sowie durch etwas zurückgehaltene Bromwasserstoffsäure verunreinigt. Durch wiederholtes Schütteln mit kleineren Mengen Wasser, worin die Monobrombuttersäure zwar nicht unlöslich aber doch weit weniger löslich ist als jene Säuren, lassen diese sich vollständig entfernen. Man hebt nach jedesmaligem Schütteln die obenauf schwimmende wässrige Schicht mit der Pipette ab und setzt die Behandlung mit Wasser so lange fort, als in diesem noch Bromwasserstoff nachgewiesen werden kann <sup>1)</sup>.

Die Monobrombuttersäure zeigt bei dieser Behandlung mit Wasser ein eigenthümliches, dem Aether ähnliches Verhalten. Indem sie sich nämlich zum Theil darin auflöst, nimmt sie selbst eine bedeutende Quantität von Wasser auf. Eine Säure, die wiederholt mit Wasser geschüttelt worden war, von diesem also wohl so viel aufgenommen hatte, als sie überhaupt bei gewöhnlicher Temperatur aufnehmen konnte, enthielt nahezu 20 Proc. ihres Gewichts an Wasser. Es gaben nämlich

0,315 Grm. derselben 0,285 Grm. Bromsilber, entsprechend 38,49 Proc. Brom. Eine Brombuttersäure mit 20 Proc. Wasser würde 38,32 Proc. Brom enthalten.

Die wasserhaltige Brombuttersäure kann nicht durch fractionirte Destillation entwässert werden. Zwar geht zwischen 100 und 120° viel Wasser über; aber schon bei dieser Temperatur und noch ehe sie alles Wasser verloren hat, fängt die Säure an, sich zu bräunen, färbt sich bei

1) Der Theil der Monobrombuttersäure, der sich hierbei auflöst, kann aus der wässrigen Lösung durch Zusatz von festem Chlorcalcium wieder abgeschieden werden.

gesteigerter Hitze immer dunkler und erfährt, wenn sie endlich ins Sieden kommt, unter Ausstofsung dicker Dämpfe von Bromwasserstoff, eine tiefer greifende Zersetzung. Die Erscheinungen sind ziemlich dieselben, wenn man die Destillation unter Kohlensäure ausführt.

Die Entwässerung mufs also bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt werden. Es hat sich gezeigt, dafs die wasserhaltige Säure bei längerer Berührung mit trockenem Chlorcalcium ihren Wassergehalt zwar langsam aber vollständig abgibt. Dabei mufs die Anwendung von geschmolzenem, d. h.  $\text{CaO}$ -haltigem Chlorcalcium sorgfältig vermieden werden, da die Säure aus solchem etwas Kalkerde aufnimmt, die sich nachher nicht leicht daraus entfernen läfst. Man wendet scharf getrocknetes Chlorcalcium an, durch dessen Lösung rothes Lackmuspapier nicht gebläut wird.

Beim Eintragen von Chlorcalcium in die wasserhaltige Brombuttersäure lösen die ersten Portionen des Salzes sich vollständig auf, die Flüssigkeit trennt sich dabei sofort in zwei Schichten, — die obere ist eine wässrige Chlorcalciumlösung, die untere die theilweise entwässerte Brombuttersäure. Trägt man so viel Chlorcalcium ein, dafs eine kleine Menge desselben, selbst nach häufigerem Umschütteln, ungelöst bleibt, so zeigt die von der Chlorcalciumlösung vermittelt Scheidetrichters getrennte Säure *annähernd* die Zusammensetzung eines Hydrates von der Formel  $\text{C}_8\text{H}_7\text{BrO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ . Eine solche Säure gab bei der Analyse folgende Resultate:

- 1) 0,531 Grm. gaben 0,553 Grm. Bromsilber.
- 2) 0,406 Grm. gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd, 0,367 Grm. Kohlensäure und 0,176 Grm. Wasser.

	Theorie:	Versuch:
$\text{C}_8 = 48$	25,94 Proc.	24,6
$\text{H}_9 = 9$	4,97 "	4,81
$\text{Br} = 80$	43,24 "	44,3
$\text{O}_6 = 48$	25,85 "	

185 100,00.

Da die gefundenen Zahlen sich von den geforderten nicht unerheblich entfernen, so mag denselben kein beson-

ders hoher Werth beizulegen seyn. Soviel indess scheint sicher, daß die wasserhaltige Brombuttersäure bei der Berührung mit Chlorcalcium einen Theil des Wassers leicht, den Rest schwieriger abgibt. Diesen Rest des Wassers verliert die Säure erst nach mehrtägiger Berührung mit einer größeren Menge von trockenem Chlorcalcium. Dabei nimmt sie allmählich die ölige Consistenz wieder an, die sie ursprünglich besaß und die sie bei der Behandlung mit Wasser verloren hatte <sup>1)</sup>).

Die Analyse der entwässerten Säure gab folgende Zahlen:

- 1) 0,648 Grm. gaben 0,723 Grm. Bromsilber,
- 2) 0,555 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,585 Grm. Kohlensäure und 0,215 Grm. Wasser.

Theorie:		Versuch:	
		I.	II.
C <sub>3</sub> = 48	28,74 Proc.	—	28,75
H <sub>7</sub> = 7	4,19 "	—	4,30
Br = 80	47,91 "	47,48	—
O <sub>4</sub> = 32	19,16 "		
<hr/>	<hr/>		
167	100,00		

Die untersuchte Säure ist also nach der Formel  $C_3H_7BrO_4$  zusammengesetzt, sie ist *Monobrombuttersäure*.

Die Eigenschaften derselben sind folgende: Schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von der Consistenz eines dünnen Oeles und von penetrantem, an den der Buttersäure und zugleich an den des Broms erinnerndem Geruch. Ihr spec. Gewicht ist (bei 15°) = 1,54. Sie wird bei — 15° noch nicht fest. In Wasser ist sie etwas löslich und zwar gebraucht 1 Theil der Säure 14,5 bis 15 Theile Wasser (von mittlerer Temperatur) zur Lösung. Aus dieser wässrigen Lösung wird die Säure durch Zusatz von Chlorcalcium sofort in öligen Tropfen abgeschieden. In Alkohol, Holzgeist und Aether löst sich die Säure mit der größten Leichtigkeit und in jedem Verhältniß. Auf die Haut gebracht,

- 1) Die so dargestellte Säure enthält, selbst wenn sie mit völlig CaO-freiem Chlorcalcium getrocknet wurde, eine kleine Menge Ca, wahrscheinlich als CaCl. Dieses Salz scheint also in der Monobrombuttersäure in *sehr geringer* Menge löslich zu seyn.

verursacht sie keine schmerzhaft empfindung, aber die berührten Stellen der Haut fangen nach einiger Zeit an sich abzuschälen. Auf Papier macht die Säure einen langsam verschwindenden Fettfleck.

Der Siedepunkt der Säure hat sich aus Gründen, die bereits oben angedeutet wurden, nicht mit Genauigkeit bestimmen lassen. Bei vorsichtigem Erhitzen geräth sie, indem sie sich bräunt, gegen  $180^{\circ}$  ins Sieden, färbt sich dann dunkler und verdickt sich endlich; dabei steigt das Thermometer allmählich auf  $220^{\circ}$  und darüber, ohne auch nur für kurze Zeit an irgend einer Stelle constant zu werden. Eine zwischen  $205$  und  $215^{\circ}$  übergegangene Portion der Säure gab bei der Analyse  $37,1$  Proc. Brom<sup>1)</sup>, während die reine Säure fast  $48,1$  Proc. enthält. Es findet also, wenn die Säure ins volle Sieden kommt, eine tiefere Zersetzung statt.

In Salpetersäure (von  $1,2$  specifischem Gewicht) ist die Monobrombuttersäure in der Kälte nicht, beim mäßigen Erwärmen leicht löslich. Kocht man die Lösung kurze Zeit, so scheint keine Veränderung stattzufinden, denn beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich die Brombuttersäure — zum größten Theil wenigstens — in ölförmigen Tropfen wieder aus. Es soll noch untersucht werden, was bei sehr lange fortgesetztem Kochen mit starker Salpetersäure sich bildet, unter Umständen also, unter denen die Buttersäure in Bernsteinsäure übergeht.

In Schwefelsäure-Hydrat löst sich die Monobrombuttersäure schon in der Kälte. Durch Wasser wird sie aus dieser Lösung unverändert gefällt. Beim Kochen der Lösung findet unter Bräunung und Ausgabe von  $\text{HBr}$  eine tiefere Zersetzung statt.

Bei der Behandlung mit metallischem Zink giebt die Säure Bromzink und Buttersäure.

Beim Kochen mit Aetzammoniak entstehen Bromammonium und eine Säure, die ohne Zweifel *Amidobuttersäure* ist. Ich werde bei einer späteren Gelegenheit ausführlicher auf dieselbe zurückkommen.

Die Salze der Monobrombuttersäure krystallisiren gleich

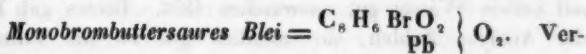
1)  $0,485$  Grm. gaben  $0,420$  Grm. Bromsilber.



denen der Buttersäure im Allgemeinen schwierig und nicht schön. Die meisten sind in Wasser löslich, besonders leicht die Alkalisalze, weniger leicht die mit schwerer metallischer Basis. Die meisten sind auch in Alkohol löslich und zeigen, auf Wasser geworfen, dieselben rotirenden Bewegungen wie viele buttersaure Salze. Ich habe von diesen Salzen bis jetzt nur einige näher untersucht und theile darüber Folgendes mit.

Das *Kali-* und *Natronsalz* werden erhalten durch Sättigen von Monobrombuttersäure mit mäßig concentrirten Lösungen der kohlensauren Alkalien. Sie krystallisiren aus der über Chlorcalcium bis zur Syrupsconsistenz eingedampften Lösung und ziehen aus der Luft Feuchtigkeit an. Das Kalisalz scheint in rhombischen Prismen zu krystallisiren.

Das *Kalksalz* wird auf ähnliche Weise erhalten durch Sättigen der Monobrombuttersäure mit kohlensaurem Kalk, bei mäßiger Erwärmung. Das Salz krystallisirt aus wässriger wie aus weingeistiger Lösung nur schwierig; ich habe es in deutlich ausgebildeten Krystallen nicht erhalten können. Die Lösung trocknet, indem sie sich mit Häuten überzieht, zu einer gummiartigen, durchscheinenden Masse ein, die zuletzt ein krystallinisch körniges Gefüge annimmt. Das trockne Salz zieht aus der Luft ziemlich schnell Feuchtigkeit an.



Setzt man eine concentrirte Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd mit einer wässrigen Lösung von monobrombuttersaurem Kali oder mit einer alkoholischen Lösung von Monobrombuttersäure, so entsteht ein weißer Niederschlag, der sich sofort zu einer zähen, klebrigen, langsam erhärtenden Masse von pflasterartiger Consistenz zusammenballt. Diese ist das Bleisalz der Monobrombuttersäure. Bei lange fortgesetztem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure wird es allmählich zu einer spröden, brüchigen Masse, die gepulvert werden kann.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

- 1) 0,309 Grm. gaben 0,197 Grm. Kohlensäure und 0,077 Grm. Wasser.
- 2) 0,618 Grm. gaben 0,344 Grm. schwefelsaures Bleioxyd.
- 3) 0,330 Grm. gaben 0,222 Grm. Bromsilber

Theorie:		Versuch:		
		I.	II.	III.
$C_8 = 48$	17,79 Proc.	17,39	—	—
$H_6 = 6$	2,89 "	2,77	—	—
$Br = 80$	29,00 "	—	—	28,61
$Pb = 103,75$	38,46 "	—	38,19	
$O_4 = 32$	11,86 "			
	<u>269,75</u>	<u>100,00.</u>		

Fügt man zu einer alkoholischen Lösung von Bleizucker eine alkoholische Lösung von monobrombuttersaurem Kali oder von Brombuttersäure, so entsteht gar kein Niederschlag, woraus folgt, daß das Bleisalz in Alkohol ziemlich leicht und leichter als in Wasser löslich ist. Wasserzusatz bewirkt in dieser alkoholischen Lösung einen weißen Niederschlag, der sich indess auch bald zu einer klebrigen Masse vereinigt.

Wenn die von diesem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade bis auf ein enges Volumen abgedampft wird, so erfährt sie einen Verlust an Säure und giebt beim Erkalten ein pulverförmiges krystallinisches Salz, das sich mit kaltem Wasser gut auswaschen läßt. Dieses gab bei der Analyse Zahlen, die ziemlich gut zu der Formel  $C_8H_6BrO_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 + Pb_2O_2 \end{matrix} \right.$  stimmen. Es gaben nämlich:

0,365 Grm. 0,128 Grm. Kohlensäure und 0,050 Grm. Wasser. Dem entsprechen 9,5 Proc. Kohlenstoff und 1,5 Proc. Wasserstoff, während die obige Formel 9,7 Proc. Kohlenstoff und 1,22 Proc. Wasserstoff verlangt.

Von gleicher Zusammensetzung scheint der weiße Niederschlag zu seyn, den man beim Fällen von Bleiessig mit einer Lösung von brombuttersaurem Kali erhält.

Monobrombuttersaures Silber =  $C_8H_6BrO_2 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ Ag \end{matrix} \right.$ . Diese Verbindung wird als weißer krystallinischer Niederschlag

erhalten, wenn man zu einer Auflösung von salpetersaurem Silber eine Lösung von brombuttersaurem Kali setzt. Durch Waschen mit kaltem Wasser, worin sie nur wenig löslich ist, wird sie leicht rein erhalten. Sie färbt sich, selbst im zerstreuten Tageslichte, schnell dunkel. Bei der Behandlung mit siedendem Wasser wird sie sofort unter Ausscheidung von Bromsilber zersetzt. Dabei nimmt die Flüssigkeit eine deutlich saure Reaction an. Es ist höchst wahrscheinlich, daß hierbei die von Wurtz bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Amylglycol erhaltene *Butylactinsäure* ( $C_8H_6O_2 \left\{ \begin{smallmatrix} O_2 \\ H_2 \end{smallmatrix} \right\} O_4$ ) gebildet wird.

0,541 Grm. des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Silbersalzes gaben 0,216 Grm. Silber = 39,92 Proc. Die Formel verlangt 39,41 Proc.

*Monobrombuttersaures Aethyl* =  $C_8H_6BrO_2 \left\{ \begin{smallmatrix} O_2 \\ C_4H_5 \end{smallmatrix} \right\} O_2$ . Die

Monobrombuttersäure ätherificirt den Weingeist bei Anwesenheit einer Mineralsäure fast mit derselben Leichtigkeit wie die Buttersäure. Mischt man 4 Theile Monobrombuttersäure, 2 bis 3 Theile Weingeist und 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Theile concentrirte Schwefelsäure, so erwärmt sich das Gemisch und nach kurzer Zeit scheidet sich der Aether als eine schwere, ölige Schicht aus. Die Ausbeute wird bedeutend vermehrt, wenn man das durch Alkohol klar gehaltene Gemisch 1 bis 2 Stunden im Wasserbade auf  $80^\circ$  erwärmt und dann erst durch Wasserzusatz den Aether abscheidet. Dieser wird gereinigt wie der Butteräther, d. h. durch Schütteln mit dünner Sodälösung, dann mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Rectificiren.

Die Rectification wurde, da der monobrombuttersaure Aether bei seinem Siedepunkte eine schwache Zersetzung erfährt, unter Kohlensäure ausgeführt. Das Destillat wurde in 3 Portionen aufgefangen. Von diesen enthielt die zweite, zwischen  $150$  und  $178^\circ$  übergegangene, nur 33 Proc. Brom; dagegen die dritte, zwischen  $178$  und  $190^\circ$  übergegangene, Poggendorff's Annal. Bd. CXIII.. 12

40,52 Proc. Brom, also nahezu die dem reinen Aether entsprechende Menge.

Obgleich die Rectification unter Kohlensäure stattfand, traten zwischen 180 und 190° schwache bromwasserstoffsaure Dämpfe auf. Da das Destillat von diesen etwas aufgenommen haben konnte, so wurde durch dasselbe einige Zeit ein Strom von trockner Kohlensäure geleitet.

Bei der Analyse des so gewonnenen Aethers wurden folgende Resultate erhalten:

- 1) 0,364 Grm. gaben 0,490 Grm. Kohlensäure und 0,188 Grm. Wasser.
- 2) 0,820 Grm. gaben 0,781 Grm. Bromsilber.
- 3) 0,868 Grm. gaben 0,437 Grm. Wasser. Die Kohlenstoffbestimmung ging in diesem Falle verloren.

Theorie:		Versuch:		
		I.	II.	III.
$C_{12} = 72$	36,92	36,72	—	—
$H_{11} = 11$	5,64	5,73	—	5,59
$Br = 80$	41,03	—	40,52	—
$O_4 = 32$	16,41			
	195	100,00.		

Der monobrombuttersaure Aether ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem, dem des Butteräthers ähnlichem, aber penetranterem Geruch. Er ist bedeutend dünnflüssiger als die Monobrombuttersäure. In Wasser ist er wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich. Sein specifisches Gewicht ist (bei 15°) = 1,33. Sein Siedepunkt liegt bei etwa 185°.

Auf ähnliche Weise wie die Aethylverbindung können die *Methyl-* und *Amylverbindung* der Monobrombuttersäure erhalten werden. Ich habe dieselben bis jetzt nicht näher untersucht.

## II. Dibrombuttersäure.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man ein Gemisch aus 1 Aeq. Buttersäure und 4 Aeq. Brom (d. h. 2,5 Vol. Buttersäure und 3 Vol. Brom) in starken zugeschmolze-

nen Röhren 6 bis 8 Stunden auf 140 bis 160° erhitzt. Nach dem Erkalten erscheint die Luft in der Röhre farblos und die Flüssigkeit hat eine hellbraune Farbe angenommen.

Da in diesem Falle wegen der grösseren Menge des Broms beim Erhitzen ein weit stärkerer Druck stattfindet als bei der Darstellung der Monobrombuttersäure, so habe ich die Beschickung jeder einzelnen Röhre auf 5 bis 6 CC. des Gemisches von Brom und Buttersäure beschränken müssen. Mehrere Röhren, die 12 CC. des Gemisches enthielten, sprangen nach mehrstündigem Erhitzen bei 150° mit grosser Gewalt.

Anstatt Brom auf Buttersäure im Verhältniss von 4:1 Aeq. direct wirken zu lassen, kann man auch 1 Aeq. Monobrombuttersäure mit 2 Aeq. Brom erhitzen. Dabei tritt die Entfärbung schon nach etwa 3 Stunden ein, wenn man die Temperatur annähernd auf 150° erhält.

Das Oeffnen der Röhren muss auch in diesem Falle mit grosser Vorsicht geschehen. Trotz starker Abkühlung findet das Entweichen des zum Theil zur Flüssigkeit comprimierten Bromwasserstoffs mit stürmischer Heftigkeit statt.

Nachdem dieses Gas zum grössten Theil entwichen ist, wird behufs der Reinigung der rohen Dibrombuttersäure ähnlich verfahren, wie es oben bei der Darstellung der Monobrombuttersäure angegeben wurde.

Beim Schütteln der rohen Säure mit Wasser löst sich eine kleine Menge derselben in diesem auf. Zugleich löst aber auch die Dibrombuttersäure Wasser auf und zwar — wie es scheint — mehr als die Monobrombuttersäure. Dabei wird sie bedeutend dünnflüssiger, als sie ursprünglich war. Man befreit sie von diesem Wasser durch lange fortgesetzte Behandlung mit trockenem Chlorcalcium. Findet das Trocknen in offenen Gefässen über Aetzkalk statt, so verliert die Säure ihre braune Farbe, die von etwas zurückgehaltenem Brom herrührte, und wird hellgelb.

Die auf diese Weise erhaltene Säure gab bei der Analyse folgende Resultate:

- 1) 0,342 Grm. gaben 0,515 Grm. Bromsilber.  
 2) 0,619 Grm. gaben bei der Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd 0,438 Grm. Kohlensäure und 0,160 Grm. Wasser.

Theorie:			Versuch:	
			I.	II.
$C_8 = 48$	19,51 Proc.		—	19,30
$H^6 = 6$	2,44 "		—	2,86
$Br_2 = 160$	65,04 "		64,1	
$O_4 = 32$	13,01 "			
	<u>246</u>	<u>100,00.</u>		

Die Dibrombuttersäure ( $C_8H_6Br_2O_4$ ) ist eine vollkommen klare, hellgelbe Flüssigkeit, von dicköliger Consistenz und eigenthümlichem aromatischem, von dem der Monobrombuttersäure wesentlich verschiedenem Geruch. Ihr specifisches Gewicht ist = 1,97 (Mittel aus 2 Bestimmungen). In Wasser ist sie schwerer löslich als die Monobrombuttersäure; es gebraucht nämlich ein Theil der Säure 30 bis 31 Theile Wasser (von mittlerer Temperatur) zu seiner Lösung. Sie wird bei  $-10^\circ C.$  noch nicht fest; bei  $-15^\circ$  aber nimmt sie eine butterartige Consistenz an. Ihr Siedepunkt hat sich ebenso wenig wie der der Monobrombuttersäure mit Genauigkeit bestimmen lassen, da auch sie schon unter ihrem Siedepunkte sich unter Braunfärbung und Ausstofsung bromwasserstoffsaurer Dämpfe theilweise zersetzt.

Bei der Behandlung der Dibrombuttersäure mit Zink und verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure erfolgt allmählich völlige Lösung; fügt man dann, wenn keine Wasserstoffentwicklung mehr stattfindet, zu der Flüssigkeit einige Tropfen Salzsäure und etwas Chlorcalcium, so scheidet sich als eine obenauf schwimmende Schicht Buttersäure aus, die an ihrem charakteristischen, penetranten Geruch leicht erkannt wird.

Bekanntlich hat Cahours <sup>1)</sup>, indem er Brom auf eine mäßig concentrirte Lösung von neutralem citraconsaurem Kali einwirken liefs, neben einem Körper, der die Zusammen-

1) *Annal. de chim et de phys.* (3) 19. 507. *Ann. der Chem. und Pharm.* 64. 353. *Journ. f. prakt. Chem.* 41. 68.

setzung eines dreifach gebromten Acetons ( $C_6H_3Br_3O_2$ ) besafs, eine Säure erhalten, die nach der Formel der Dibrombuttersäure ( $C_4H_6Br_2O_4$ ) zusammengesetzt war und die von ihm als *Bromotriconsäure* bezeichnet wurde.

Diese Säure wurde erhalten bald als eine bernsteingelbe, in Wasser untersinkende, wenig in diesem, dagegen leicht in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit, bald — und zwar ohne nachweisbare Ursache — im festen krystallisirten Zustande. Die feste Säure war im Wasser leichter löslich als die flüssige, schmolz bei niedriger Temperatur und konnte bei vorsichtigem Erhitzen fast ganz ohne Zersetzung destillirt werden, während die flüssige Säure sich beim Erhitzen unter Bildung von Bromwasserstoff und mit Hinterlassung eines kohligen Rückstandes zersetzte. Die flüssige wie die feste Säure gab mit Alkalien leicht lösliche, krystallisirbare, mit Blei- und Silberoxyd schwer lösliche Salze.

Die Richtigkeit der für die Säure aufgestellten empirischen Formel wurde durch die Analyse des Aethers desselben, des Ammoniak- und Silbersalzes bewiesen.

Zur Entscheidung der Frage, ob die Bromotriconsäure mit der Dibrombuttersäure identisch oder nur isomer mit ihr sey, liefs Cahours Kalium-Amalgam auf jene einwirken. Dabei fand Austausch des Broms durch Wasserstoff statt, es bildete sich Bromkalium und ein in Alkohol lösliches Kalisalz, dessen Säure indess krystallisirbar war und nicht den Geruch der Buttersäure besafs.

Versuche von Cahours, durch directe Einwirkung von Brom auf Buttersäure Dibrombuttersäure (behufs Vergleichung derselben mit der Bromotriconsäure) darzustellen, hatten, wie schon oben (S. 169) angeführt wurde, nicht den gewünschten Erfolg.

Vergleicht man die Eigenschaften der von Cahours erhaltenen Säure mit denen der Dibrombuttersäure, so zeigt sich zwar manches Aehnliche, aber auch soviel Abweichendes, dafs es unstatthaft erscheint die beiden Säuren mit einander zu identificiren. Die Bromotriconsäure scheint das Substi-



tutionsproduct einer mit der Buttersäure isomeren Säure zu seyn, die für sich noch nicht näher gekannt ist.

Die Salze der Dibrombuttersäure sind denen der Monobrombuttersäure im Allgemeinen ähnlich, sie krystallisiren ebenso wie diese nur schwierig. Ich habe dieselben bis jetzt nicht näher untersucht. Das *Bleisalz* wird beim Versetzen einer Bleizuckerlösung mit einer Lösung von dibrombuttersaurem Kali als eine zähe pflasterartige Masse erhalten, die nur schwierig und langsam eintrocknet. Es ist in Wasser ziemlich löslich. Das *Silbersalz* fällt als weißer Niederschlag beim Versetzen einer Lösung von salpetersaurem Silber mit dibrombuttersaurem Kali. Es färbt sich am Lichte schnell dunkel und scheint sich sehr leicht unter Abscheidung von Bromsilber zu zersetzen. Der *Aether* der Dibrombuttersäure kann auf ganz ähnliche Weise wie das monobrombuttersaure Aethyl (s. oben) erhalten werden. Er ist eine schwere farblose Flüssigkeit von penetrantem, nicht eben angenehmem Geruch.

Ich habe endlich versucht, die *Tetrabrombuttersäure* darzustellen. Zu diesem Zwecke wurden 1 Aeq. Dibrombuttersäure und 4 Aeq. Brom (was sehr nahe 3 Theilen von jener und 4 Theile von diesem entspricht) in einer starken zugeschmolzenen Röhre längere Zeit, etwa 20 bis 24 Stunden, auf 150 bis 180° erhitzt. Es fand dabei sichtbare Einwirkung statt. Um den Druck in der Röhre nicht zu stark werden zu lassen, wurde nach 10 bis 12 stündigem Erhitzen die stark abgekühlte Röhre geöffnet, die gebildete HBr entlassen und nach dem Zuschmelzen der Röhre das Erhitzen fortgesetzt.

Die Luft in der Röhre erschien nach 24 Stunden in der Hitze zwar noch durch etwas Bromdampf braun gefärbt, nach dem Erkalten aber fast farblos. Die Flüssigkeit hatte eine hellbraune Farbe angenommen, war ganz durchsichtig geworden und ziemlich dickflüssig. Nach dem völligen Erkalten derselben schieden sich lange nadelförmige Krystalle daraus ab, deren Menge sich allmählich ver-



mehrte. Diefs fand besonders statt, als nach dem Oeffnen der Röhre die größte Menge des HBr. entwichen war. Ein völliges Erstarren der Flüssigkeit trat indeß nicht ein.

Die von der Flüssigkeit durch Filtration über ein kleines Asbestpäuschchen getrennten Krystalle wurden in Aether aufgenommen, worin sie sehr leicht löslich waren. Die ätherische Lösung gab beim langsamen Verdunsten eine krystallinisch körnige Masse, die indeß, wie die mikroskopische Betrachtung zeigte, aus lauter kleinen zarten Nadeln zusammengesetzt war.

Diese Substanz dürfte ihrer Bildung nach kaum etwas Anderes seyn als *Tetrabrombuttersäure*. Ich habe sie bis jetzt nicht in einer für die nähere Untersuchung ausreichenden Menge erhalten, bin aber eben mit der Darstellung derselben in größerer Quantität beschäftigt und hoffe bald Ausführlicheres darüber mittheilen zu können.

Berlin, im April 1861.

#### Nachschrift.

Nachdem das Manuscript zu der vorstehenden Abhandlung an die Redaction dieser Annalen bereits eingereicht war, erhielt ich das Maiheft der Annalen der Chemie und Pharmazie und fand darin eine Notiz von Gorup-Besanez und Klincksieck über Monobrombuttersäure. Diese Chemiker haben in derselben Weise, wie ich, Brom auf Buttersäure einwirken lassen, es ist ihnen aber nicht gelungen, aus dem dabei erhaltenen rohen Producte die Monobrombuttersäure selbst abzuscheiden. Dagegen haben sie den Aether dieser Säure erhalten und zwar nach einer andern Methode als die, deren ich mich zur Darstellung dieser Verbindung bedient habe. Versuche der genannten Chemiker, die Monobrombuttersäure aus dem Aether darzustellen, blieben gleichfalls ohne Erfolg.

Da Gorup-Besanez die Absicht geäußert hat, die monobrombuttersauren Salze ausführlicher bearbeiten zu lassen, so werde ich mich vorläufig mit diesen nicht beschäftigen. Dagegen behalte ich mir vor, in den oben angedeuteten

Richtungen auf einige Derivate der Mono- und Dibrombuttersäure näher einzugehen.

Berlin, den 20. Mai 1861.

R. Schneider.

*XI Ueber das Vorkommen von krystallisirtem Quarz in dem Meteoreisen von Xiquipilco in Mexico; von Gustav Rose.*

(Auszug aus d. Monatsber. d. Akad. d. Wiss., April 1861.)

**H**r. Geh. Sanitätsrath Nagel sah neulich aus der oxydirten Rinde eines Stückes Meteoreisen von Xiquipilco in seiner ausgezeichneten Mineralien-Sammlung eine kleine Krystallspitze hervorragen, die nach etwas größerer Entblößung als eine vierflächige Ecke mit glänzenden Flächen erschien. Hr. Nagel brachte mir das Stück zur weiteren Untersuchung und Bestimmung des eingewachsenen Krystalls und erlaubte dabei gern, daß ich den Krystall aus dem braunen Eisenoxyde herausnehmen könnte, und war später auch so freundlich den herausgenommenen Krystall dem Königl. mineralogischen Museum zu verehren. Ein kleines Bruchstück eines andern Krystalls, welcher neben diesem in der Rinde steckte, aber beim Herausnehmen zerbrach, hatte er mir gleich für die Untersuchung gegeben.

Als der Krystall aus dem Muttergestein herausgehoben wurde, hinterließ er in demselben einen glattflächigen Eindruck. Er war nur  $\frac{1}{3}$  Linie groß, doch konnten ungeachtet seiner Kleinheit nicht allein seine Form deutlich als die eines Hexagondodecaëders erkannt, sondern auch mehrere seiner Kantenwinkel mit ziemlicher Genauigkeit gemessen werden. Ich fand die Neigung der Flächen in einer Seitenkante  $103^{\circ} 35$  bis  $40'$ , in einer angränzenden  $103^{\circ} 25$  bis  $49'$ , in der dazwischen liegenden Endkante  $133^{\circ} 30$  bis  $42'$ .

Beim Quarz betragen diese Winkel  $103^{\circ} 34'$  und  $133^{\circ} 44'$ . Der Krystall ist also *Quarz*, und ebenso auch das Bruchstück von dem Krystalle, der neben dem ersten gesessen hatte; denn vor dem Löthrohr schmolz es mit kohlensaurem Natron gemengt zu einem klaren Glase zusammen.

Das Vorkommen des Quarzes in dem Meteoreisen ist bis jetzt noch nicht beobachtet und recht bemerkenswerth. Bekanntlich ist das Meteoreisen, ein *Nickeleisen*, das mehr oder weniger regelmässig mit *Phosphornickeleisen*, welchem Haidinger den Namen *Schreibersit* gegeben hat, gemengt ist. Ausserdem findet sich gewöhnlich noch *Schwefeleisen* in grössern oder kleinern Körnern eingemengt, das nach Rammelsberg nicht Magnetkies, sondern einfach Schwefeleisen ist; einige Eisen-Meteorite enthalten auch *Olivin* in ganz abgerundeten Individuen porphyrartig eingewaschen, wie namentlich das berühmte Pallassche Eisen, oder *Graphit* wie das Eisen von Tennessee, und bei noch andern bleiben beim Auflösen in Chlorwasserstoffsäure kleine verschieden gefärbte, weisse, gelbliche, grünliche, sapphirblaue oder rubinrothe Körner zurück, wie dergleichen namentlich in dem Eisen aus dem Toluca-Thal, worin Xiquipilco liegt, Wöhler, Pugh und Uricoechea gefunden haben<sup>1)</sup>. Quarz ist also in dem Meteoreisen noch nicht beobachtet, und ebenso wenig in den übrigen Meteoriten, aber es ist wohl wahrscheinlich, dass unter den in Säuren unauflöslichen Körnern in dem Meteoreisen ebenfalls Quarz enthalten ist. Zwar könnte man Zweifel hegen, ob der beschriebene Quarzkrystall wirklich dem Meteoreisen angehört habe, und nicht vielmehr erst nach dem Falle, beim Liegen in und auf der Erde, und der dabei stattfindenden Oxydation seiner Oberfläche sich damit verbunden habe; indessen war der Krystall voll-

1) In den Höhlungen eines in Chile gefundenen Meteoreisens soll angeblich auch *Blei* vorkommen, das also auch noch zu den Gemengtheilen des Meteoreisens zu zählen wäre. *Magneteisenerz*, das Dr. Krantz auf der äussern Rinde des Toluca-Eisens beobachtet hat, ist hier nicht hinzuzählen, da dieses sich offenbar erst später durch die Oxydation gebildet hat, wie auch Krantz annimmt.

kommen von dem braunen Eisenoxyde umgeben und dieses verband sich so vollkommen mit dem unzersetzten Eisen, dafs man dasselbe für nichts anderes als für die entstandene oxydirte Rinde, und den Quarz als darin ursprünglich eingewachsen annehmen kann. Aufserdem sind doch Quarzkrystalle in dem Sande nur recht selten, und in dem Toluca-Thal ist Quarzsand vielleicht gar nicht vorhanden, da die umgebenden Berge aus quarzlosem Trachyt oder neuem vulkanischem Gestein bestehen. Wünschenswerth aber wäre es, wenn Wöhler, im Fall er noch im Besitz der erwähnten Körner wäre, durch weitere Untersuchung ausmachen könnte, ob Quarz darunter enthalten sey.

Das Meteoreisen vom Toluca-Thal ist in einer bedeutenden Menge von Stücken in einer grofsen von NW nach SO gerichteten Erstreckung von  $2\frac{1}{2}$  Meilen Länge und  $\frac{1}{2}$  Meilen Breite gefunden, und wird immer noch gefunden, obgleich die angränzenden Mexicaner es schon seit langer Zeit zu allerhand Werkzeugen verschmiedet, viele Reisende es für die Naturaliensammlungen fortgeführt und die Gazette de Mexico schon seit 1784 davon Nachricht gegeben haben. Der Meteoritenfall im Toluca-Thal ist offenbar einer der bedeutendsten, von denen man Kunde hat. G. A. Stein brachte vier Stücke nach Europa, von denen eins 220 Pfund, die andern  $19\frac{1}{2}$ , 13 und  $5\frac{1}{2}$  Pfund wogen, und erwähnt eines anderen gefundenen Stückes von 300 Pfund. Dr. Krantz hat ebenfalls viele Stücke erhalten, darunter solche von 43, 27, 17 und 6 Pfund. Bei den vielen Stücken, die sich auf diese Weise in den Sammlungen finden, wird man vielleicht auch noch bei andern Stücken Quarzkrystalle beobachten und die gemachte Entdeckung bestätigen können.

In dem hiesigen Königl. mineralogischen Museum befinden sich aus dem Toluca-Thal folgende Stücke:

- 1) Eine von dem 220 Pfund schweren Stücke des Hrn. G. A. Stein abgeschnittene, 4 Pfund 18 Loth schwere Platte. Die eine grofse Fläche ist polirt und geätzt;

sie zeigt sehr schöne Widmanstetten'sche Figuren, die Streifen gehen nach drei Richtungen ganz geradlinig durch die Platte. Ausser den dünnen Streifen von Schreibersit sieht man auf der Fläche mehrere ganz runde Kreise von Schreibersit, Durchschnitte von kleinen Kugeln, die sich auf solche Weise auch in andern Eisenmeteoriten, namentlich in dem von Schwetz finden. Schwefeleisen ist an mehreren Stellen in kleinen unregelmässigen Partien eingemengt.

- 2) Ein vollständiges rundum mit Rinde versehenes 3 Pfd. 8 Loth schweres Stück, vom Dr. Krantz erworben.
- 3) Ein ähnliches kleineres und längliches Stück von Hr. v. Gerolt, dem Preufs. Gesandten in Washington, für das hiesige mineralogische Museum, fast 28 Loth schwer.
- 4) Ein ähnliches kleines Stück  $3\frac{1}{4}$  Loth schwer, vom Dr. Krantz gekauft; auf einem Stückchen Rinde, die sich abgelöst hat, sitzen ganz kleine Krystalle von Magnetisenerz.
- 5) Ein  $13\frac{3}{4}$  Loth schweres Stück, aus der Sammlung von Klaproth abstammend. Es hat eine geätzte Fläche, die Streifen der Widmanstetten'schen Figuren sind kleiner und unregelmässiger als bei 1) vielleicht eine Folge davon, dafs die Masse an der Stelle gehämmert wurde wo sie angeschliffen ist, möglich aber auch, dafs die Masse von einem andern Fundort in Mexico stammt, was vielleicht durch Vergleichung auszumachen ist.
- 6) Ein  $8\frac{1}{2}$  Loth schweres Stück von Germar, früherem Professor in Halle gekauft; es hat eine geätzte Fläche mit den gewöhnlichen Figuren.
- 7) Ein fast 3 Loth schweres Stück aus der Chladni'schen Sammlung mit rundlicher angeschliffener und geätzter Fläche mit den gewöhnlichen Widmanstetten'schen Figuren. Nach dem beiliegenden Zettel von Chladni aus Mexico ohne nähere Angabe des

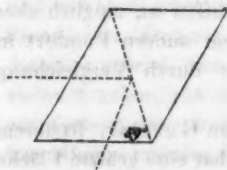
Fundorts, den Figuren nach zu urtheilen wohl vom Toluca-Thal.

8) Ein kleines 1 Loth schweres Bruchstück.

Nur auf der Oberfläche des von Hrn. v. Gerolt gesandten Stückes konnte ich kleine quarzähnliche Körner sitzen sehen; doch gingen dieselben leider noch vor der Untersuchung durch einen unglücklichen Zufall verloren. Die Quarzkrystalle scheinen daher in dem Meteoreisen vom Toluca-Thal doch immer nur selten vorzukommen.

## XII. *Verbesserte Construction des Nicol'schen Prismas; von B. Hasert, Prof. in Eisenach.*

Es ist im verflossenen Jahre ein neuer Schnitt für Polarisationsprismen durch Foucault angegeben worden, welcher unter einen Winkel von  $59^\circ$ , von der Grundfläche des Kalkspathrhombus gegen die stumpfen Ecken desselben geführt wird, so wie beigefügte Zeichnung es darstellt.



Diese Prismen werden nicht mit Kitt verbunden, sondern die Schnittflächen werden durch eine Luftschicht getrennt, welche als Spiegelungsmittel dient, und den ordentlichen Strahl zur Seite hinauswirft, ähnlich wie bei dem Nicol'schen Prisma die Balsamschicht. Der Vortheil dieses Schnittes ist: daß man aus kurzen Stücken Kalkspath, Prismen von großen Grundflächen herstellen kann. Die Nachtheile sind folgende:

1) Die Zone der totalen Polarisation wird bis auf die Hälfte der Zonenbreite des Nicol'schen Prismenschnitt-

tes vermindert, d. h. der Polarisationswinkel, welcher das Gesichtsfeld bedingt, wird kleiner.

- 2) Die Ränder der Polarisationszone bekommen einen sehr stark rothen und gelben Saum.
- 3) Der Lichtverlust beim durchgehenden aufserordentlichen Strahle ist gröfser als beim Nicol'schen Prisma; weil die Differenzen der Brechungs-Indices von Luft und dem aufserordentlichen Strahle gröfser sind als zwischen dem des Balsam und aufserordentlichen Strahles.
- 4) Die Fehler der Schnittflächen werden doppelt so grofs wie beim Nicol'schen Prisma, weil hier vier unverbundene Planflächen wirken, dort nur zwei.

Das alte Nicol'sche Prisma leidet gleichfalls an einigen Fehlern, welche folgende sind:

- 1) Durch den sehr grofsen Winkel von  $90^\circ$ , welcher nöthig wird, um Canadabalsam als Spiegelungsschicht anzuwenden, werden sehr lange Kalkspathstücke erfordert, welche Prismen von verhältnifsmäfsig kleinen Grundflächen bedingen.
- 2) Die Ränder der Polarisationszone sind mit einem stark blauen Saume umgeben.
- 3) Der zu erhaltende aufserordentliche Strahl erleidet eine Lichtschwächung durch die Differenz der Brechungsindices von Balsam und Kalkspath für den aufserordentlichen Strahl.

Diese Nachtheile lassen sich sämmtlich durch einen neuen Prismenschnitt heben, welchen ich nachstehend angebe.

- 1) Alles Licht des aufserordentlichen Strahles wird erhalten, wenn die Spiegelungsschicht durch ein Mittel hergestellt wird, dessen Brechungsindex gleich dem des aufserordentlichen Strahles im Kalkspath ist, weil dieser Strahl dann sich nur in homogenen Mitteln bewegt.
- 2) Hierdurch erreicht man eine Verminderung des Schnittwinkels, welcher statt  $90^\circ$  nur  $81^\circ$  beträgt.
- 3) Hierdurch lassen sich Prismen von gröfseren Grundflächen aus kürzeren Kalkspathstücken herstellen.



- 4) Ein so construirtes Prisma hat weder einen rothen, noch einen blauen Saum der Polarisationszone, sondern der Saum hat nur eine schwache secundäre Färbung, unbedeutend blasgrün, wie er sich bei richtig construirten achromatischen Objectiven zeigt.

Prismen von dieser Construction sind jederzeit von mir zu beziehen.

### XIII. *Chrysophan, krystallisirt aus der alkoholischen Lösung; vom Techniker H. Grothe.*

Bei Versuchen, die auf die practische Anwendung des Chrysophans für die Färberei gerichtet waren, bediente ich mich der Schloßberger-Döpping'schen Methode der Chrysophangewinnung aus der Wurzel des *Rheum pyramidalis*. Diese Species des Rhabarbers wird in Gärten als Zierpflanze gehegt und liefert große Quantitäten Wurzeln, in ziemlich umfangreichen Dimensionen. Den nach obiger Methode gewonnenen von den Harzen Erythrorotin und Phäoretin gereinigten und vorher vom Gerbstoff befreiten Rhabarbarextract liefs ich, nach der Beendigung meiner sehr günstig ausgefallenen Färbeversuche, längere Zeit unbeachtet stehen und fand nach geraumer Zeit Krystalle auf der Oberfläche der durch das Verdunsten des Alkohols und Aethers eingedickten Flüssigkeit. Bei näherer Betrachtung zeigten sie sich als klare, sechsseitige Säulen mit etwas geblichem Scheine, die sorgfältig abgetrocknet an der Luft nach und nach verwitterten und endlich in ein weißgelbes Pulver zerfielen. Sie lösten sich nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, leichter in warmem Weingeiste. Bei 156° C. schmolzen diese Krystalle und erstarrten darauf krystalli-



nisch. — Es ist diese Darstellung von Chrysophankrystalle um so interessanter, als Schlofsberger aus dem alkoholischen Extract nur Krystalle in Form warziger Körner erhielt. — Ich habe auch verschiedene Species der *Rumiceen* untersucht, angeregt durch Thann's Entdeckung, daß *Rumex patientia* das dem Chrysophan identische *Rumicin* enthält und habe dasselbe gefunden in *Rumex maritimus*, *palustris*, *acutus*, *aquaticus* und *hydrolapathum*, und glaube, daß der gelbe Farbstoff in *Polygonum sagopyrum* hierher gehört.

#### XIV. Aufforderung.

Nächst einem Quellenverzeichniß über die Literatur der Meteoriten, das demnächst als Versuch in den Verhandlungen der Frankfurter Senkenbergischen Gesellschaft von mir veröffentlicht werden wird, ist für das Studium der Meteoriten nichts so nothwendig, als

ein *Gesammtverzeichniß aller Meteoriten in den verschiedenen Sammlungen.*

Um das hierzu noch fehlende Material zu erlangen, ergeht hiermit an alle Hochschulen, gelehrte Gesellschaften und Privaten die ergebenste Bitte:

um gütige Mittheilung von Meteoritenverzeichnissen mit Gewichtsangaben der einzelnen Fragmente womöglich bis zu Ende des Sommers 1861.

Bis jetzt wurden mir Verzeichnisse eingesandt von: Amsterdam, Altenburg, Berlin, Emden, Frankfurt a.M. (3 Verz.), Görlitz, Göttingen, Groningen, Harlem (3 Verz.), Innsbruck, Krakau, Leiden, London (Lettsom), Mannheim,

New-Haven, Schaumburg, Stuttgart (2 Verz.), Tübingen, Upsala, Utrecht, Washington, Wien, Würzburg, Kiel.

Zugesagt sind sie von Breslau, Calcutta, Darmstadt, Kopenhagen, London (brit. Museum), Paris (2 Verz.)

Womöglich gegen Ende dieses Jahres 1861 soll dann das Gesamtverzeichnis veröffentlicht werden.

Jede Mittheilung von Meteoritenverzeichnissen wird mit dem ergebensten Dank entgegengenommen.

Gießen, Ende April 1861.

Dr. Otto Buchner.

### XV. *Neue sympathetische Schrift.*

(Ursprünglich als Manuscript gedruckt.)

Eine saure Auflösung von Eisenchlorid wird so weit verdünnt, daß damit Geschriebenes beim Eintrocknen gänzlich verschwindet. Diese Schrift hat die Eigenschaft, durch schwefelblausaure Dünste alsbald mit blutrother Farbe sichtbar, durch Ammoniakdunst hingegen abermals unsichtbar zu werden, so zwar, daß sie sich durch die genannten beiden Mittel beliebig oft hervorrufen und hinwegnehmen läßt. Zu diesem Zwecke hält man die Schrift abwechselnd in den Luftraum zweier nebeneinander stehenden weithalsigen Flaschen, deren erste Vitriol nebst einigen Tropfen einer starken Auflösung von Schwefelcyankalium, deren zweite Aetzammoniak enthält, beides in etwa fingerhoher Schicht.

Der Zusatz von Schwefelkalium muß von Zeit zu Zeit erneuert werden. Die daraus entstehenden Dünste sind bekanntlich giftig.

F. G. Schaffgotsch.